



Universidad Carlos III de Madrid  
Escuela Politécnica Superior  
Departamento de Ingeniería Eléctrica

PROYECTO FIN DE CARRERA

---

# Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

---

Autor: Antonio Mayandía Aguirre

Directora: Lucía Gauchía Babé

Octubre 2009







“No se puede cambiar solo un parámetro en una pila de combustible- el cambio de un parámetro provoca variaciones en al menos otros dos, y al menos uno de ellos tiene el efecto contrario al que se espera.”

*Primera Ley de las Pilas de Combustible*



## INDICE

<b>Agradecimientos.....</b>	<b>1</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>Motivación y Objetivos .....</b>	<b>7</b>

## PRIMERA PARTE. DESCRIPCIÓN

<b>1. Introducción .....</b>	<b>13</b>
1.1. Interés del Hidrógeno como Vector Energético.....	13
1.2. El hidrógeno como alternativa .....	15
1.3. Vector Energético.....	16
1.4. Transporte, Almacenamiento y Seguridad .....	17
1.5. Generación de hidrógeno .....	18
<b>2. Funcionamiento General de las Pilas de Combustible .....</b>	<b>19</b>
2.1. Orígenes de la Pila de Combustible .....	19
2.2. Funcionamiento de la Pila de Combustible. Generalidades. ....	23
2.3. Sistemas Auxiliares .....	25
2.4. Electrodo de Referencia.....	26
<b>3. La Pila de Combustible de Membrana Polimétrica (PEM).....</b>	<b>29</b>
3.1. Introducción .....	29
3.2. Membrana de Intercambio de Protones. Electrolito.....	31
3.2.1. Corrientes internas o “Crossover”.....	33
3.2.2. Membranas Poliméricas alternativas al Nafión.....	33
3.3. Catalizadores.....	34
3.3.1. Funcionamiento de los Catalizadores.....	35
3.3.2. Catalizadores en las pilas PEM. Adsorción del Hidrógeno.....	36
3.3.3. Contaminantes para las pilas PEM .....	37
3.3.4. Superficie de contacto.....	37
3.4. Ensamblaje Membrana polimérica-Electrodos. Placas de Difusión .....	38
3.5. Placas bipolares .....	41
3.6. Distribución Uniforme de los Reactantes dentro de cada Célula.....	42
3.7. Distribución Uniforme de los Reactantes a las Celdas.....	44
3.8. Concepto de Apilamiento de Celdas Elementales .....	46
3.9. Diseño del apilamiento. ....	47
3.9.1. Dimensionado del Apilamiento .....	49
3.9.2. Número de Celdas.....	50
3.10. Amarre del Apilamiento.....	52
<b>4. Termodinámica de la Pila de Combustible.....</b>	<b>55</b>
4.1. Introducción a la Termodinámica .....	55
4.2. Primera Ley de la Termodinámica .....	55
4.3. Segunda Ley de la Termodinámica.....	56
4.4. Potenciales Termodinámicos .....	57
4.5. Potencial de una Pila de Combustible .....	57
4.6. Efectos de la Presión, Concentración y Temperatura .....	61

<b>5.</b>	<b>Electricidad de la Pila de Combustible .....</b>	<b>65</b>
5.1.	Introducción .....	65
5.2.	Cinética Electroquímica .....	67
5.3.	Polarizaciones .....	72
5.3.1.	Polarización de Activación .....	72
5.3.2.	Pérdidas por Efecto Crossover .....	77
5.3.3.	Pérdidas Resistivas .....	80
5.3.3.1.	Dependencia del Contenido en Agua .....	83
5.3.4.	Pérdidas por Concentración .....	88
5.4.	Sumatorio de Polarizaciones .....	93
<b>6.</b>	<b>Gestión del agua en una Pila de Combustible .....</b>	<b>95</b>
6.1.	Problemática asociada a la Gestión del Agua .....	95
6.2.	Métodos de Humidificación .....	101
<b>7.</b>	<b>Gestión Térmica .....</b>	<b>107</b>
7.1.	Introducción .....	107
7.2.	Balance Energético .....	110
7.3.	Intercambio de Calor. Refrigeración forzada .....	112
7.4.	Intercambio de Calor. Refrigeración por Convección/Radiación .....	115
<b>8.</b>	<b>Balance de Masa .....</b>	<b>119</b>
8.1.	Estequiometría y Consumo .....	119
8.2.	Balance de masa .....	124
8.2.1.	Masa entrante .....	125
8.2.2.	Masa saliente .....	127
<b>SEGUNDA PARTE. MODELADO</b>		
<b>9.</b>	<b>Modelado de la Gestión del Agua .....</b>	<b>133</b>
9.1.	Introducción .....	133
9.2.	Influencia de la Difusividad .....	134
9.3.	Influencia de la Presión de Suministro .....	137
9.4.	Modelado .....	143
<b>10.</b>	<b>Modelado de la Parte Eléctrica .....</b>	<b>149</b>
10.1.	Introducción .....	149
10.2.	Modelado de las Pérdidas por Efecto Crossover .....	150
10.3.	Modelado de la Tensión de Celda .....	153
10.4.	Modelado de las Pérdidas de Activación .....	154
10.5.	Modelado de las Pérdidas de Concentración .....	155
10.6.	Modelado de las Pérdidas Resistivas .....	156
10.7.	Modelado Eléctrico Completo .....	158
<b>11.</b>	<b>Modelado Térmico .....</b>	<b>165</b>
11.1.	Introducción .....	165
11.2.	Modelado del balance de Masa .....	166
11.2.1.	Consumo de Reactantes .....	168
11.2.2.	Humedad en la Salida .....	169
11.2.3.	Humedad en la Atmósfera .....	170



11.2.4.	Agua Inyectada/Sobrante .....	173
11.3.	Modelado Térmico General .....	178
<b>12.</b>	<b>Modelado General de la Pila de Combustible PEM .....</b>	<b>185</b>
12.1.	Introducción .....	185
12.2.	Tensión de salida.....	185
12.3.	Consumos .....	188
12.4.	Humidificación del Sistema.....	188
12.5.	Refrigeración .....	190
<b>13.</b>	<b>Conclusiones y Trabajos Futuros .....</b>	<b>193</b>
13.1.	Conclusiones.....	193
13.2.	Trabajos Futuros.....	194
 <b>ANEXOS</b>		
<b>Anexo 1. Eficiencia de la Pila de Combustible. El ciclo de Carnot .....</b>		<b>197</b>
<b>Anexo 2. Tipos de Pilas de Combustible .....</b>		<b>203</b>
<b>Anexo 3. El Módulo Nexa .....</b>		<b>217</b>
<b>Anexo 4. La Economía del Hidrógeno .....</b>		<b>225</b>
<b>Bibliografía.....</b>		<b>227</b>



---

# *Agradecimientos*

Hace ya algún tiempo, cuando terminé mis estudios en el instituto, me vi obligado a tomar una decisión que marcaría el rumbo de mi vida. A nadie le resulta fácil decidir qué hacer con su vida cuando le dan la noticia del aprobado en Selectividad, y yo no soy ninguna excepción. Después de dar un par de vueltas por Academias Militares y alguna que otra universidad, terminé estudiando ingeniería en la Universidad Carlos III de Madrid.

Cuando empecé a sufrir el día a día de las clases y las prácticas en laboratorio, me planteé mas de una vez el hecho de seguir adelante. Han sido varios años de compartir experiencias buenas y malas, trabajar a diario y los fines de semana en el catering, entrar y salir de noche en la Universidad, pelearme año tras año con la normativa de permanencia y ver como muchos se iban quedando por el camino. Pero ahora puedo asegurar que la decisión de enfrentarme a todo aquello y seguir adelante fue la correcta. Fueron muchas las veces que creí que me iba a quedar en mitad del camino.

Por todo ello y por mucho más, quiero agradecer a mis compañeros de clase todos esos buenos momentos que hemos pasado juntos, las comidas aceleradas en el comedor del campus y las interminables horas de biblioteca. A todos vosotros, Borja, Jesús, Raquel, Lucia...y sobre todo a ti, Mariajo, por ser como eres y para que veas que llegar hasta aquí es posible.

Muy especialmente quiero agradecer el apoyo incondicional recibido de todos mis amigos del cole, del instituto y de fatigas. A vosotros, Miguel Ángel, Chiqui, Alberto, David; a mis vecinitas de esquí, Raquel, Celuchi y Alex. Y a Pablo de la Muñoza, mi jefe más directo y amigo en el Grupo Inster. Gracias por animarme y por estar siempre ahí.

También gracias a ti, Lucia, mi tutora, por haber aguantado mi poca constancia durante todo este tiempo, por tu enorme paciencia y por haberme dedicado tantísimo tiempo. Sin ti esta aventura no habría sido posible.

Mi familia ha jugado en este proyecto un papel importantísimo. A mi padre y mis hermanos, Sole y Javier; pero sobre todo a mi señora madre, sin cuya “insistencia” jamás habría podido superar esto. Gracias por vuestro apoyo.

Por todo esto y para no dejarme a nadie en el tintero, quisiera también mencionar en general a todos aquellos que me conocen y que han influido en mi vida de una manera o de otra, sobre todo a los componentes del Grupo de Preparación San Fernando, en especial a Manfredo y a Leopoldo.

Por último, aunque no menos importante, quiero dar gracias a Dios por haberme permitido llegar hasta aquí.

Muchas gracias a todos.

---

## *Resumen*

La situación energética actual se basa en un modelo insostenible desde los puntos de vista económico y medioambiental. La tecnología de las pilas de combustible ofrece la posibilidad de disponer de energía de manera eficiente, limpia y abundante, ya que el hidrógeno que utilizan para funcionar se puede obtener de numerosas fuentes. Aunque existen numerosos tipos distintos de pilas, las de hidrógeno son las que ofrecen mejores características para su utilización en aplicaciones portátiles y de automoción.

En este Proyecto de Fin de Carrera se han estudiado los fundamentos de funcionamiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones. Se trata de un sistema que consume hidrógeno y oxígeno para generar electricidad, calor y agua.

Como sistema, consta de varias partes que funcionan de manera conjunta. Sin embargo, y debido a la extensión que supondría hacer un estudio de cada uno de esos subsistemas, este trabajo se centra en el estudio del apilamiento de celdas responsable de la generación de potencia como tal.

Para ello se ha desarrollado un modelado utilizando el software Matlab/Simulink, utilizando las ecuaciones que rigen el comportamiento de las pilas de combustible. Mediante este modelado, se obtienen datos y gráficas fiables sobre el funcionamiento del sistema y su comportamiento ante variaciones de la corriente demandada por la carga, bajo diferentes condiciones de temperatura ambiental, temperatura de trabajo y presión de suministro de los gases reactantes.

Para comprobar la verificación del modelado y sus posibles desviaciones, se han utilizado los datos técnicos y de comportamiento del Módulo Nexa de la compañía canadiense Ballard, que consiste en un sistema experimental basado en la tecnología de las pilas de combustible de hidrógeno.

Después de analizar los resultados obtenidos en el modelado, se puede concluir que las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones funcionan a pleno rendimiento cuando trabajan a temperatura de servicio, ya que en estas condiciones la tensión de salida de celda es mayor que en las condiciones de arranque. Además, el aumento de presión de suministro de hidrógeno disminuye notablemente la resistividad de

la membrana polimérica. Y sin embargo, a efectos resistivos, la variación en la presión de suministro de oxígeno apenas tiene influencia.

Por otra parte, puede concluirse que la temperatura ambiental determina la humedad del sistema, ya que cuanto más caliente esté el aire circundante, más humedad contiene.

---

# *Abstract*

The worldwide current energy status is based on an untenable model from the economical and environmental point of view. The fuel cell technology allows the use of an efficient, clean and full fitted energy supply because hydrogen, used as a fuel, can be obtained from many different sources. Although there are many kind of different fuel cells, hydrogen PEM fuel cells show a good performance when used for automotive or portable applications.

This work studies hydrogen Proton Exchange Membrane Fuel Cells fundamentals. It is a system designed to consume hydrogen and oxygen to produce electricity, heat and water. As a system, it needs different subsystems to make the power generation possible. However, and due to the large volume of work, this document is focused on studying the main stack that is responsible for the electricity generation.

To achieve this objective, a Matlab/Simulink software has been used for modelling the this power generation system, based on all those equations that controls the behaviour of the fuel cell. By this modelling it has been possible to obtain data and reliable graphics related to the system behaviour, after changing the current density under different conditions of ambient temperature, working temperature and gas supply pressures. It can be concluded that Proton Exchange Membrane Fuel Cells raise their top efficiency when working at the temperature they have been designed for, because under these condition the cell voltage at exit is bigger than voltage under start conditions. Plus, when increasing the pressure of hydrogen supply (Anode side), the internal resistance of the membrane decreases dramatically. However, changes of pressure on the oxygen supply (cathode side), has no important effects on the polymeric membrane or the power generation.

It is also possible to conclude that ambient temperature decides the total humidity of the system. The hotter the ambient air is, the more humidity it absorbs.





---

# *Motivación y Objetivos*

Este Proyecto de Fin de Carrera se centra en el estudio del diseño y comportamiento de una pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones, comúnmente conocida como Pila PEM (de sus siglas en inglés Proton Exchange Membrane).

Aunque existen numerosos tipos de pilas de combustible, cada una con sus ventajas, inconvenientes y aplicaciones ideales, la Pila PEM es a día de hoy la que ofrece mejores características para aplicaciones portátiles y de automoción. Este tipo de dispositivo es capaz de generar electricidad a partir de hidrógeno proveniente de diversas fuentes y de oxígeno de la atmósfera, produciendo como residuo únicamente calor y agua.

Para estudiar el funcionamiento de la Pila PEM, se ha partido de las ecuaciones que regulan su comportamiento y se ha diseñado un modelo basado en Matlab/Simulink, válido únicamente para pilas de baja temperatura que funcionan por debajo de los 100°C.

Este modelo se centra en el funcionamiento de la pila de combustible propiamente dicha, pero es necesario mencionar que el funcionamiento de este tipo de dispositivos requieren del apoyo de una serie de sistemas auxiliares (humidificadores, ventiladores, compresores, bombas, reguladores e inversores), cuya complejidad harían necesario un modelado aparte de cada uno de ellos, y cuyo modelado no se ha contemplado en este trabajo.

Este documento consta de tres partes diferenciadas. La primera es descriptiva y contempla todo lo referente los problemas asociados al modelo energético actual, así como al funcionamiento del apilamiento. La segunda parte es el modelado, en el que se ha estudiado el comportamiento de la pila de combustible en función de diversos parámetros. La tercera parte consta de cuatro anexos en los que se explican los conceptos relativos al elevado rendimiento de este tipo de sistemas, los tipos de pilas de combustible y sus aplicaciones, y una introducción a la economía del hidrógeno.

Siguiendo esta línea, e ha comenzado por hacer una pequeña introducción al funcionamiento general de estos dispositivos, incluyendo un poco de historia y algunas aplicaciones, para pasar a profundizar un poco más en la materia.

He creído conveniente explicar lo más claramente posible el fundamento de todo aquello que interviene en el funcionamiento de este tipo de generador de potencia (electricidad, termodinámica, electroquímica y mecánica de fluidos), de manera que todo aquel lector ajeno a la materia tenga la oportunidad de entender el funcionamiento de las pilas de combustible.

Una vez explicadas y comprendidas las bases, se va a realizar un modelo de pila basado en datos obtenidos de diversas fuentes, incluyendo el catálogo de Ballard para el módulo Nexa. Dicho módulo es una pequeña plataforma experimental para el estudio de la tecnología de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones.

El modelo se basa en el software de Matlab/Simulink, mediante el cual se van a intentar alcanzar los siguientes objetivos:

### 1. Modelado de Gestión del Agua

- Partiendo de unas previsiones de demanda de corriente por parte de la carga, se va a proceder a obtener una estimación del consumo de los reactantes que intervienen en las reacciones químicas de la pila de combustible, esto es, hidrógeno y oxígeno.
- Del mismo modo, se estimará la cantidad de agua generada en el proceso total.
- En función de esta cantidad de agua, se estudiará como varía la resistividad de la membrana polimérica. Para ello es necesario considerar la presión de suministro de los gases reactantes, la temperatura de funcionamiento del sistema y el grosor del electrolito de la pila.

### 2. Modelado Eléctrico.

- Se realizará un modelo basándose en las ecuaciones que rigen el comportamiento eléctrico de la pila de combustible, prestando especial atención a la resistencia (polarizaciones) ofrecida por cada componente del apilamiento.
- Debido a la influencia que tiene el contenido en humedad en la resistividad total, se utilizarán los datos obtenidos en el modelado eléctrico para tenerlos en cuenta en las pérdidas resistivas.
- Se realizará un estudio de variación de tensión a la salida de la pila, en función de los distintos factores que intervienen en ello, tales como presión, humedad, grosor de la membrana, temperatura, coeficiente de transferencia de carga, densidad de corriente de intercambio y corriente límite.

### 3. Intercambio de Temperatura

- Una vez estimado el consumo de reactantes y la producción de agua, se va a proceder a evaluar la dependencia entre este consumo y el calor total generado.
- Para ello se considera que la energía entrante es igual a la energía saliente, por lo que se hace necesario considerar las propiedades químicas y termodinámicas de los gases reactantes y del agua generada.

- En relación a estas consideraciones energéticas, se ha desarrollado un modelado de balance total de masa, con objeto de conocer qué es exactamente lo que se puede considerar como entrante o saliente.
- Del mismo modo, y directamente relacionado con el Modelado Eléctrico y el Modelado de Gestión del Agua, se va a realizar una simulación de la cantidad de agua que sería necesario añadir para mantener húmeda la membrana polimérica, en función de la temperatura ambiente, la temperatura de trabajo de la pila y de la corriente demandada.
- En función del calor total, se evaluará la posibilidad de emplear un sistema de refrigeración natural o forzada, mediante circulación de aire o líquido.

#### 4. Modelado General de la Pila de Combustible PEM

- Se ha diseñado un modelado de pila de combustible para estudiar la variación de la tensión de salida de celda y las polarizaciones (crossover, activación, resistivas y concentración) en función de la corriente demandada por la carga para distintos casos de presión de suministro de los reactantes, temperatura ambiental y de funcionamiento.
- Dentro de este modelado y para los mismos supuestos, se va a estudiar el modo en que varía la temperatura del sistema, la masa de refrigerante necesaria, el consumo de hidrógeno, el consumo de oxígeno y la cantidad de agua que se genera.

Por último, aunque no menos importante, se incluyen cuatro anexos en los que se describen los siguientes aspectos:

- Explicación del significado del Ciclo de Carnot y su relación con el rendimiento de las pilas de combustible.
- Introducción descriptiva a los distintos tipos de tecnología de pilas de combustible existentes actualmente.
- Características del Módulo Nexa de Ballard.
- Introducción a la Economía del Hidrógeno, donde se describen brevemente las barreras que sería necesario superar para introducir las pilas de combustible en la sociedad moderna.

Debido a la extensión y a la complejidad de la tecnología de las pilas de combustible, todos los factores, ecuaciones y parámetros que intervienen en su funcionamiento están relacionados entre sí en mayor o menor medida. Por ello se ha intentado estructurar el índice teórico y el modelado de la mejor forma para que no se omitan términos ni conceptos.

Al final del modelado, se incluye un capítulo donde se comentarán las distintas conclusiones a las que se ha llegado y los trabajos futuros relacionados con este tema.



# **PRIMERA PARTE**

## **DESCRIPCIÓN**



# Capítulo 1

---

## Introducción

### 1.1. Interés del Hidrógeno como Vector Energético

La situación energética actual a nivel mundial esta condicionada por determinados factores, tales como el consumo de las reservas de combustibles fósiles, la concienciación medioambiental y la situación geopolítica actual.

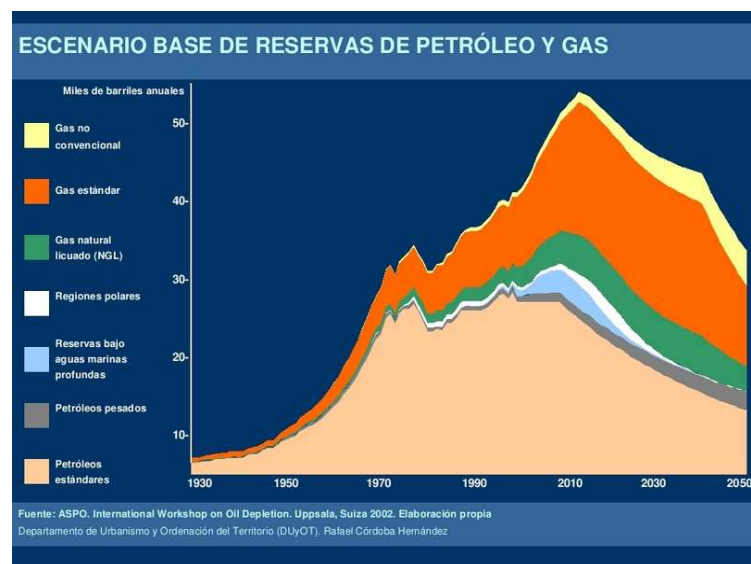


Figura 1: Evolución mundial de extracción de hidrocarburos.

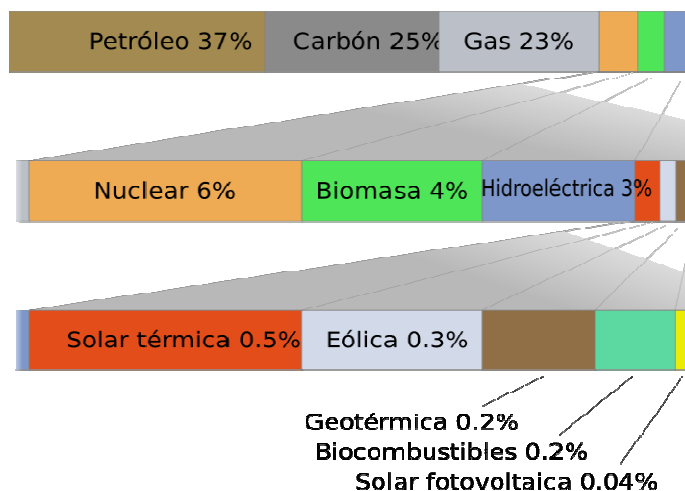
En la Figura 1 puede observarse la evolución de la extracción de petróleo; puede apreciarse que el máximo se alcanzaría en 2010, fecha a partir de la cual se reduciría la producción.

El nivel de consumo de combustibles fósiles está íntimamente ligado a la situación geopolítica de los países de Oriente Medio, ya que estos son precisamente los que poseen la mayoría de las reservas mundiales de petróleo y gas natural (un 64 % aprox.). El nivel de reservas europeo está limitado a un 9%, aproximadamente, por lo que depende de las reservas de los países de la OPEP [1].

El informe más actual de la Asociación para el Estudio de los Picos de Petróleo y Gas (ASPO), basándose en datos de extracción obtenidos de Oriente Medio, concluye que las reservas de petróleo no son tan abundantes como se pensaba en un principio [2].

A este respecto cabe mencionar que, según las proyecciones de Naciones Unidas, la población mundial pasará de los actuales seis mil millones a más de siete mil millones para el año 2020; el porcentaje de población de los países en vías de desarrollo será de un 81 %, mientras que un tercio de la población mundial no tendrá acceso a la energía eléctrica (esta cantidad se ha mantenido prácticamente constante durante los últimos 30 años).

Con todo esto, el consumo energético mundial aumentará significativamente, pero la demanda proporcional al mundo en vías de desarrollo será cada vez mayor, mientras que la del mundo desarrollado se mantendrá constante. (Ver Figuras 2 y 3).

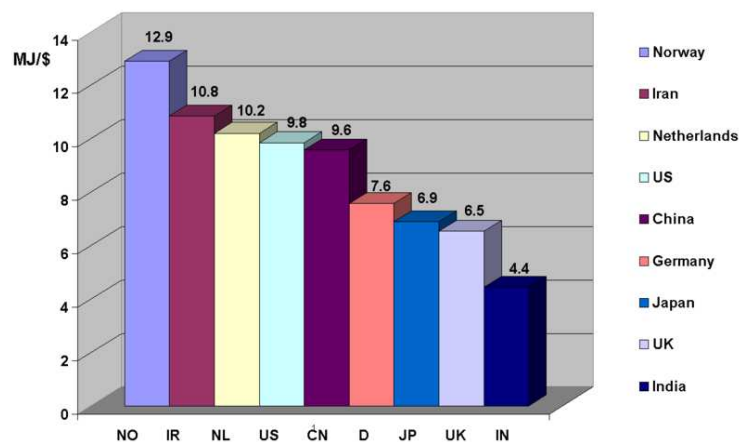


**Figura 2:** Estimación de la evolución del consumo energético a nivel mundial.

El mayor consumo energético corresponde al transporte, siendo los vehículos propulsados por motores térmicos los responsables de la mayor parte de las emisiones de gases de efecto invernadero; dichas emisiones son, principalmente, gases tales como el CO, CO<sub>2</sub>, compuestos nitrogenados y sulfurados.

En la Figura 3 se observan los niveles estimados de emisiones previstas para los próximos años. Aunque se esperan ciertos avances tecnológicos que reducirían las emisiones, estos no serán suficientes, ya que las emisiones de CO<sub>2</sub> que hoy se producen por cada kWh generado son 157 gC, y bajarían apenas hasta 147 gC para el año 2025 con la moderna tecnología que se espera tener para esa fecha [3].





**Figura 3:** Evolución del consumo energético, clasificado por países.

Las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera han aumentado un 36% desde 1750 hasta ahora, y estos niveles no tienen precedentes en los últimos cuatrocientos mil años, y probablemente nunca los tuvo en los últimos 20 millones de años. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático se encargó de dejar clara la existencia, en su tercer informe de evaluación de junio de 2001, de una relación entre la actividad humana y el potencial cambio climático al que nos enfrentamos hoy en día [4].

El aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera podrían ocasionar un aumento de la temperatura media del planeta de hasta  $5.8^\circ$  de aquí a 100 años, así como una subida del nivel del mar de casi un metro.

Teniendo en cuenta la evolución de la producción de petróleo, la inestabilidad de su precio, el consumo energético de los diferentes sectores y las actuales emisiones de los vehículos propulsados por combustibles fósiles, esta claro que se hace cada vez mas necesario buscar otro tipo de combustibles.

## 1.2. El hidrógeno como alternativa

Llegados a este punto y enfrentados a una situación energética que tocara fondo dentro de no demasiado tiempo, se hace necesaria la búsqueda de alternativas que permitan seguir disfrutando de la calidad de vida actual. El sistema sostenible que cabría esperar se basará en las fuentes de energía renovables, pero esta opción no se puede aplicar en todos los campos. En automoción, por ejemplo, sería inviable utilizar paneles solares o aerogeneradores como única fuente de energía de los vehículos.

Ante esta situación, el hidrógeno y las pilas de combustible se presentan como una alternativa para aplicación en transporte, hogares autosuficientes, generación estacionaria de potencia y hasta misiones espaciales.

El hidrógeno se viene utilizando desde hace años en la industria química y petroquímica; se utiliza para procesamiento y refinado de combustibles fósiles, así como en la síntesis del amoníaco. También se utiliza en aplicaciones tales como agente hidrogenante en alimentación, producción de diversos ácidos, agente reductor de metales y como escudo de gas en soldadura.

Desde el punto de vista de la ingeniería es interesante mencionar que se utiliza como elemento refrigerante en generadores eléctricos (debido a su elevada conductividad térmica), así como investigación criogénica y superconductividad; además, sus isótopos tienen un sinnúmero de aplicaciones.[5]

### 1.3. Vector Energético

El átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón, y en condiciones normales se presenta como un gas estable en moléculas diatómicas ( $H_2$ ). Es incoloro, inodoro, insípido y no tóxico.

Es el elemento más abundante del universo y su capacidad de reaccionar con el oxígeno liberando energía lo convierte en un excelente combustible. Sin embargo, no se encuentra en estado puro en la Tierra, y para obtenerlo es necesario aplicar energía; por este motivo no se considera este elemento como una fuente de energía, sino que es más bien un vector energético.

En la Tabla 1 se pueden observar las características del hidrógeno comparadas con otros combustibles de uso común; se aprecia que el hidrógeno tiene un poder calorífico por unidad de masa superior al de los demás combustibles (un gramo de hidrógeno contiene más del doble de energía que la misma cantidad de gas natural). Y sin embargo, esta propiedad se ve limitada por su baja densidad por unidad de volumen, es decir: un metro cúbico de hidrógeno libera mucha menos energía que otros combustibles gaseosos, y si se compara en estado líquido, un litro de hidrógeno contiene menos de un 10% de la energía que contiene un litro de gasolina [6].

	<b>HIDRÓGENO</b>	<b>GASOLINA</b>	<b>PROPANO</b>
Poder Calorífico Inferior (kJ/gr)	<b>120</b>	43	46
Densidad gas (kg/Nm <sup>3</sup> )	<b>0.090</b>	-	2.010
Densidad Energética gas (MJ/Nm <sup>3</sup> )	<b>10.8</b>	-	92.5
Densidad Líquido (kg/l)	<b>0.071</b>	0.733	-
Densidad Energética liq. (MJ/l)	<b>10.8</b>	31.5	-
Límites de inflamabilidad (%)	<b>4.0 – 75</b>	1.0 – 7.6	2.1 -9.5
Límites de detonación (%)	<b>18.3 – 59</b>	1.1 – 3.3	3.1 – 7
Mínima energía de activación (mJ)	<b>0.02</b>	0.24	0.26
Tem. De comb. Espontánea (K)	<b>858</b>	501 – 744	760
Emisiones (mg CO <sub>2</sub> /kJ)	<b>0</b>	80	65
Visibilidad de la llama	<b>No</b>	Si	Si
Toxicidad (combustible/emisiones)	<b>No/No</b>	Si/Si	Si/Si

**Tabla 1:** Comparación de las características del Hidrógeno con otros combustibles de uso cotidiano.

Entre las ventajas del hidrógeno cabe mencionar la nula producción de emisiones de  $\text{CO}_2$  (solo se produce agua) y su elevada volatilidad, lo cual lo convierte en un combustible muy seguro en espacios abiertos. Además de su baja densidad, el hidrógeno tiene una baja energía de activación, es decir: se necesita muy poca energía para que entre en combustión, lo que en función de los objetivos que se persigan puede comenzar como ventaja: si se quiere comenzar una reacción de combustión; o como desventaja: resulta mas fácil que se inicien combustiones no deseadas.

#### ***1.4. Transporte, Almacenamiento y Seguridad***

A todo esto hay que añadir su tendencia a filtrarse y fugarse, lo que implica medidas de seguridad especiales a la hora de manejarlo en espacios cerrados.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la volatilidad del hidrógeno hace que cualquier fuga tienda a subir rápidamente hacia la atmósfera, lo cual representa una ventaja en espacios abiertos, pero no así en espacios cerrados en los que se pueden formar concentraciones potencialmente explosivas.

Por lo tanto se hace necesario diseñar un sistema de ventilación adecuado; además, el hidrógeno es inodoro y su llama invisible, por lo que se deben utilizar sistemas de detección de calor [41].

Los sistemas de almacenamiento que se han investigado son muy variados, tal y como se muestra a continuación [41]:

- Almacenamiento subterráneo en acuíferos y cavernas. Este método ya se ha probado en Inglaterra y Francia.
- Presurizado en tanques. Si es para uso en vehículos, los tanques deberán estar hechos de materiales compuestos especiales y ligeros.
- Almacenamiento en fase líquida para aplicaciones de alta densidad, como en misiones aeroespaciales. Actualmente se usa en vehículos, pero con la particularidad de que debe ser almacenado a temperaturas criogénicas.
- En forma de hidruros metálicos con aleaciones. Durante la formación del hidruro se dividen las moléculas de hidrógeno y los átomos de  $\text{H}_2$  son insertados en el entramado metálico. Durante el proceso de almacenaje se libera calor, que debe ser disipado para permitir la continuidad de la operación. En cambio, durante el proceso de descarga es necesario aportar calor.

En el caso de existir una futura economía del hidrógeno, sería necesario transportar éste desde los lugares de producción hasta el consumidor final.

El transporte por carretera no está limitado por su peso, sino por el volumen. Si el hidrógeno se transporta en estado líquido éste resultaría caro, ya que el volumen útil es reducido por la existencia de equipos auxiliares tales como equipos de seguridad y aislamiento térmico.

En estado gaseoso la presión debería ser de 200 bares, pero el peso de las botellas y el coste de los sistemas de seguridad hacen que el transporte a presión sea un negocio menos

rentable que el transporte de la gasolina. Además, la transferencia del hidrógeno gaseoso al tanque de la estación de servicio consume más tiempo que la transferencia de la gasolina.

El transporte en estado gaseoso a través de gasoductos sería posible, pero habría que enfrentarse a problemas tales como el riesgo de fugas. Además, el hecho de que la molécula de hidrógeno es muy pequeña, sería inviable utilizar la infraestructura existente para el transporte de gas natural [8].

### ***1.5. Generación de hidrógeno***

El hidrógeno se puede obtener por diferentes métodos, pero básicamente todos se apoyan en el reformado de combustibles fósiles y en la electrólisis del agua.

El método actual más económico para obtenerlo es su extracción de hidrocarburos, pero no es posible su sostenibilidad en el tiempo, dado que las reservas de petróleo y de gas natural son finitas. Además, estos procesos de obtención implican generar emisiones de gases de efecto invernadero, lo cual no es recomendable desde el punto de vista medioambiental.

Existen métodos de secuestro y enterrado para estos gases, pero los costes de generación se incrementan notablemente [9].

La electrólisis del agua es un método sencillo de producir hidrógeno, aunque el gas resultante tiene menos energía que la necesaria para obtenerlo. Consiste básicamente en hacer pasar electricidad por unos electrodos metálicos, de manera que se desprende hidrógeno del agua en la que están sumergidos. El hidrógeno obtenido por este método es de elevada pureza.

Si se habla de electricidad empleada frente al valor energético del hidrógeno generado, el máximo rendimiento teórico esta entre un 80% y un 94% [10].

Recientemente se ha descubierto una aleación de aluminio y galio que, añadida al agua, puede emplearse para obtener hidrógeno. El proceso también produce óxido de aluminio (III), pero el galio, que previene la formación de una capa de óxido en la superficie de la pastilla, puede reutilizarse. Este descubrimiento tiene importantes implicaciones en la economía del hidrógeno, ya que este puede ser sintetizado in situ fácilmente y no necesita ser transportado [11].

Aun así, la economía del hidrógeno, propiamente dicha, dista mucho de convertirse en una realidad; además de los problemas antes mencionados sobre el almacenamiento y el transporte, la sostenibilidad de los procesos de obtención de hidrógeno no esta garantizada. Esto sería posible si se obtuviera este gas a partir de energías renovables o de la electrólisis, pero los precios actuales son demasiado elevados para crear una economía basada en este elemento.

## *Capítulo 2*

---

# *Funcionamiento General de las Pilas de Combustible*

### *2.1. Orígenes de la Pila de Combustible*

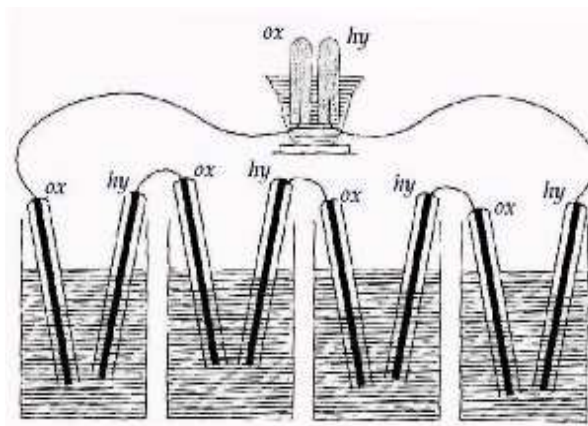
La pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente en electricidad la energía contenida en un combustible.

Esta obtención de electricidad, en forma de corriente continua, se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética, mayor del que se obtendría de las máquinas térmicas, ya que estas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot.

Sin embargo, estos principios de funcionamiento ya se conocían antes de que el primer motor de combustión interna hiciera su aparición.

Alrededor del año 1838 se conoce la existencia de experimentos que afirmaban la posibilidad de establecer una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores. Pero la idea original fue del inglés Sir William Robert Grove, abogado y profesor de física, quien publicó en 1839 un documento en el que se describía una pila de combustible formada por un conjunto de pares de electrodos de platino, sumergidos en ácido.

En su experimento, Grove descubrió que se producía una débil corriente eléctrica entre los electrodos de la pila, lo cual era ni más ni menos que el proceso inverso a la electrolisis que su compatriota Carlisle había empleado, tiempo atrás, para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica [12].



**Figura 4:** Experimento de Grove

Grove bautizó a su invento como “Pila de Gas”, aunque algún tiempo mas tarde fue denominado “Pila de Combustible” (Fuel Cell, en ingles).

Era precisamente en esta época cuando científicos de todo el mundo estaban intentando descubrir y entender los misterios de la electricidad, para lo cual el descubrimiento de Grove podría haber supuesto un avance sin precedentes en el campo de la generación de potencia. En esos momentos se estaban comenzando a desarrollar descubrimientos tales como la lámpara incandescente, de Edison, la telegrafía sin hilos y los primeros motores eléctricos. Y sin embargo, fue la dinamo inventada por Werner Siemens la que se consideró como el único medio para obtener energía eléctrica de manera barata y fiable allí donde se necesitara.

Pero fue Nernst el que dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las pilas de combustible; y fue, además, el primero en construir un modelo real de pila de óxidos sólidos y cerámica.

De este modo y debido fundamentalmente a la dificultad de obtener electrodos fiables, baratos y con buenas prestaciones, la pila de combustible cayó en el olvido. Por otro lado, comenzaron a desarrollarse con gran rapidez dispositivos generadores de potencia tales como máquinas de vapor y motores de combustión interna, los cuales eran baratos de fabricar y fiables; además, hacia 1860 se logró almacenar la energía eléctrica en acumuladores de plomo, los cuales eran mas que suficientes para cubrir las necesidades de electricidad en aquella época.

Sin embargo, y a pesar de los numerosos intentos de impulsar la nueva tecnología de pilas de combustible, los técnicos se decantaron por explotar la posibilidad de obtener potencia a partir de la energía química almacenada en los combustibles mediante máquinas de combustión, las cuales tenían un rendimiento mucho menor que el descubrimiento de Grove.

Conociendo la diferencia de rendimiento entre ambas tecnologías, así como la tremenda contaminación ambiental que producen las máquinas térmicas, resulta chocante que se escogiera la tecnología térmica en lugar de la electroquímica. Bockris y Reddy [13] explican este fenómeno basándose fundamentalmente en la mentalidad de la época del descubrimiento de Grove.

A pesar de todas las ventajas que las pilas de combustible presentaban respecto a las máquinas térmicas, existían una serie de pérdidas que hacían que los primeros convertidores electroquímicos tuvieran un rendimiento muy similar a las máquinas de combustión interna de la época; y sin embargo, lo que los científicos desconocían era que dichas pérdidas eran extrínsecas al propio convertidor electroquímico. Este tipo de pérdidas se conocen por el nombre de polarizaciones, y dado que resultaba más simple el entendimiento de la cinética química antes que la electroquímica, los científicos optaron por estudiar más la termodinámica que el mecanismo de funcionamiento de las pilas de combustible.

Después de esta desviación de la tecnología, a finales de los años 50 se construyeron algunas pilas de combustible que funcionaban correctamente, y quedó demostrado que este tipo de dispositivos eran generadores eléctricos silenciosos que permitían reemplazar un proceso de combustión por otro con un rendimiento muy superior al de las máquinas térmicas convencionales.

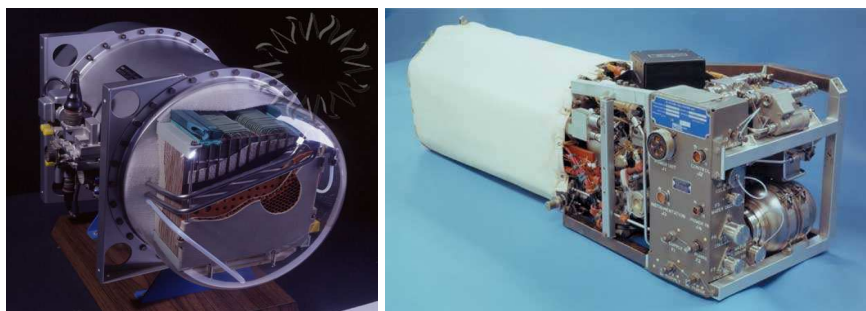
Habría de pasar más de un siglo desde el descubrimiento de Gove para que Bacon ensamblara una estructura apilada que tuviera la suficiente densidad de corriente para generar potencia útil [12].

Existen datos con los que se ha analizado detalladamente el proceso histórico de las pilas de combustible. Appleby explica cómo la pila de Bacon modificada fue el sistema de producción de energía de los vehículos espaciales que permitieron a la humanidad alunizar en 1969 [14].

Los programas norteamericanos GÉMINIS y APOLLO, de la NASA utilizaron pilas de combustible alcalinas y de polímeros sólidos para abastecer de electricidad a todos los componentes electrónicos de la nave y de agua a sus tripulantes.

Esto fue posible en gran medida gracias a la tecnología de apilamiento de celdas, (MEA: Membrana Electrode Assembly), que utilizaba gran cantidad de catalizador en su construcción. Actualmente se investigan procesos en los que es posible reducir las cantidades de catalizador sin repercutir en la densidad de corriente.

De los catalizadores y los apilamientos MEA se hablará en los siguientes epígrafes.



**Figura 5:** Pila de combustible alcalina utilizada en el módulo de mando Apollo (derecha), y de electrolito alcalino utilizada en los transbordadores espaciales modernos (izquierda).

La pila de la Figura 5 utilizada en el Apollo podía generar una potencia de hasta 12 kW, pesaba 120 kg y medía 36x38x114 cm. El cilindro blanco contiene la pila de combustible propiamente dicha, compuesta por un apilamiento de 32 celdas conectadas en serie, mientras que el resto son los sistemas auxiliares (control electrónico y bombas de presión). Cada célula podía trabajar a una tensión de 0.875 V [50].

La crisis de combustibles de los años 70 y la guerra del Golfo de los 90 provocaron que algunos gobiernos barajaran la posibilidad de utilizar generadores electroquímicos para automoción y producción de potencia estacionaria, ya que surgió un ímpetu importante para financiar numerosos proyectos de investigación y desarrollo de pilas de combustible para usos diversos.

Actualmente el uso de pilas de combustible se aplica tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir potencia en plantas generadoras y distribuirla a los usuarios (Sobre todo las tecnologías de carbonatos fundidos y de óxidos sólidos) [15]. El uso de generadores electroquímicos puede llegar a triplicar el rendimiento de los motores actuales, lo que conlleva una reducción drástica del consumo de combustibles fósiles.

Los fabricantes de automóviles han visto en las pilas de combustible de baja temperatura con membrana polimérica alimentadas por metanol o hidrógeno, una opción alternativa al motor de combustión interna, en un momento en el que los precios de éstos tienden a subir progresivamente.

Hoy en día el líder mundial en este campo es Ballard Power System (Canadá), empresa en la que participan también Ford y Daimler Chrysler, fabricando pilas capaces de generar 80 kW. Estados Unidos y Japón tienen una considerable ventaja sobre la Unión Europea en lo que a este tema se refiere, lo que llevó a la Comisión Europea a plantearse un cambio de estrategia [16].



**Figura 6:** Moderna Pila de Combustible PEM, modelo GENCORE, fabricada por PLUGPOWER y comercializada en España por ARIEMA.



## 2.2. Funcionamiento de la Pila de Combustible. Generalidades.

Las pilas de combustibles son dispositivos electroquímicos que convierten la energía contenida en un combustible directamente en electricidad, sin la necesidad de pasar por una combustión previa.

Se podría pensar que las baterías normales y de uso comercial son también dispositivos generadores de corriente eléctrica, pero la diferencia principal es que las pilas de combustible mantienen un suministro constante de electricidad siempre que exista aporte de combustible, mientras que las baterías cesan su producción cuando se agotan los reactivos químicos que contienen. Sin embargo, existen baterías que se pueden recargar con electricidad una vez agotadas.

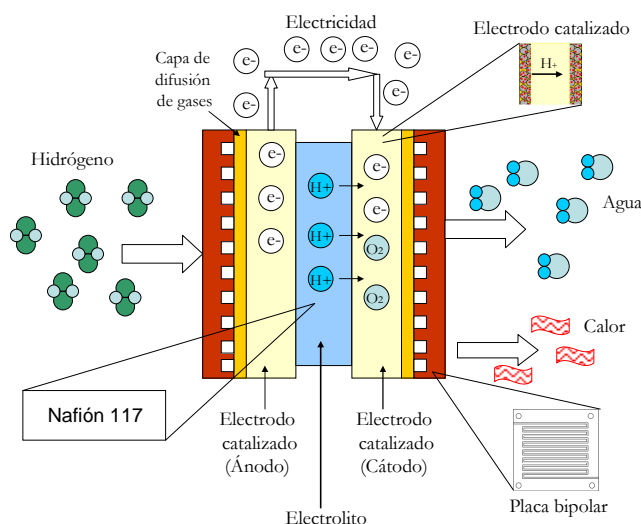
Desde este punto de vista, los motores de combustión actuales podrían ser también considerados como generadores de electricidad, pero esto no sucede de forma directa, sino que se la energía contenida en el combustible debe pasar por varias transformaciones antes de convertirse en electricidad; este proceso se resume en el siguiente esquema:

**E. Química → E. Térmica → E. Mecánica → E. Eléctrica**

La pila de combustible transforma directamente en electricidad la energía contenida en un combustible, mediante un proceso isoterma que aprovecha la entalpía libre interna del combustible a temperatura de operación.

**E. Química → E. Eléctrica**

De este modo, no está afectada por las limitaciones que imponen el segundo principio de la termodinámica y el ciclo de Carnot.



**Figura 7:** Esquema general de funcionamiento de una pila PEM. Se pueden observar los diferentes elementos que intervienen en la reacción electroquímica, así como los componentes básicos de la estructura (electrodos, electrolito, placas bipolares y membranas difusoras).

El concepto de funcionamiento de una pila de este tipo, como tal, resulta bastante simple. El elemento básico de una pila es una celda Electroquímica formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), y un electrolito que los pone en contacto.

En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible, en la que se liberan electrones incapaces de atravesar el electrolito, por lo que se ven forzados a atravesar un circuito externo. Los iones resultantes de la oxidación se mueven a través del electrolito para llegar al cátodo, lugar en el que se produce la reacción de reducción. La sustancia oxidante se reduce, ganando los electrones obtenidos en el ánodo y se recombina con los cationes correspondientes, formando así una especie neutra.

Dicha especie depende del tipo de pila y del combustible que utilice.

Aunque existen numerosos tipos de pilas de combustible, este Proyecto de Fin de Carrera se centrará en el estudio y modelado de las pilas PEM (Proton Exchange Membrane) o PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), que traducido al español significa “Pilas de Combustible con Membrana de Intercambio de Protones”.

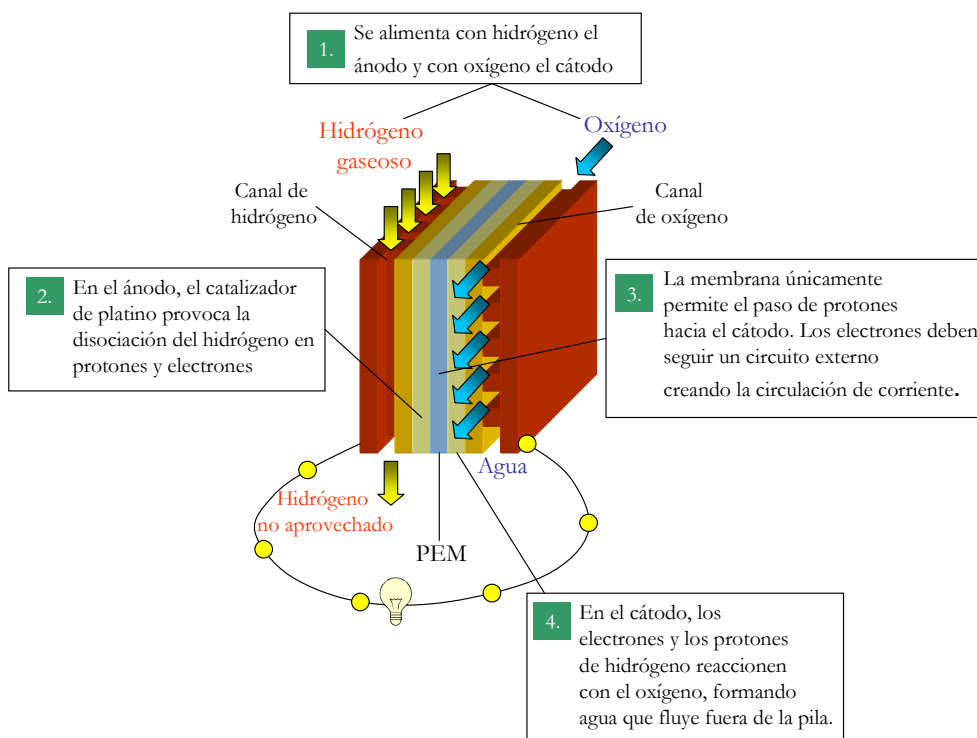
Aunque en principio cualquier par combustible-oxidante puede hacer funcionar una pila, este tipo en concreto utiliza el hidrógeno como combustible, y el oxígeno del aire atmosférico como oxidante [17]. Los productos obtenidos de ellas son calor, electricidad y agua como especie neutra residual. El funcionamiento de las pilas PEM se explicará con mas detenimiento en el siguiente capítulo.

El termino “pila” de combustible no proviene como se podría pensar en un principio de su carácter electroquímico, sino que está asociado al término ingles “Fuel Cell Stack”, cuya traducción literal es “Apilamiento de Celdas de Combustible”. De modo que, aunque muchas veces se hable en español de pilas de combustible, realmente se estará haciendo mención en ocasiones a la celda elemental, y en otras a la propia pila o conjunto de celdas.

En cualquier caso y de acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, el sistema se encuentra formado por un apilamiento de celdas o celdas formadas por un ánodo, un cátodo y un electrolito intermedio; este apilamiento es necesario para conseguir la tensión y potencia necesarias, ya que la suministrada por cada celda independiente es baja, en torno a los 0.7 V [18].

Por lo tanto, y según lo visto hasta ahora, las partes que se acaban de describir de la pila de combustible tipo PEM actúan en su funcionamiento de la siguiente forma (Figura 8).

1. Se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo.
2. Cuando el hidrógeno en forma de gas llega al ánodo, éste se disocia en protones y electrones. Para que esto pueda llevarse a cabo es necesaria la presencia de un catalizador, cuya misión es la de aumentar la velocidad de las reacciones electroquímicas. El funcionamiento de los catalizadores se explicará con mas detenimiento en el siguiente capítulo.
3. Debido a las características del electrolito, solo los protones son capaces de llegar al cátodo sin la necesidad de recurrir a un circuito eléctrico externo. Son precisamente las propiedades del electrolito las que caracterizan a las pilas de combustible tipo PEM.
4. Los electrones y los protones llegan al cátodo, y reaccionan con el oxígeno proveniente del aire atmosférico, con lo que se genera vapor de agua, electricidad y calor.



**Figura 8:** Esquema de funcionamiento de un apilamiento, para una pila de combustible tipo PEM. En cada recuadro se indican los diferentes procesos que ocurren en el interior del apilamiento.

### 2.3. Sistemas Auxiliares

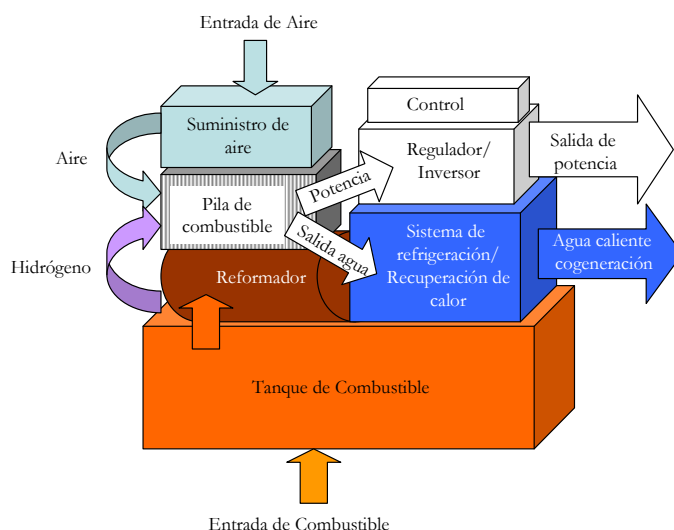
Dependiendo del tamaño y de la aplicación que se le dé, un sistema basado en la tecnología de las pilas de combustible puede llevar asociado un conjunto de sistemas auxiliares que desempeñan determinadas funciones.

Por lo general, un sistema se diseña junto con una serie de subsistemas para aprovechar al máximo la electricidad que produce. A continuación se enumeran y explican los más comunes.

- Depósito de combustible. Se trata de un tanque que contiene combustible (Biodiesel o gas natural), almacenado bajo estrictas condiciones de seguridad. Su capacidad va a depender de la aplicación a la que vaya destinado el sistema generador de potencia.
- Reformador. Es un dispositivo diseñado para “refinar” el combustible del tanque y extraer el hidrógeno necesario.
- Compresor. Generalmente se utiliza para impulsar el aire atmosférico hacia el interior del apilamiento. Dispone de una serie de filtros de partículas que evitan que el polvo ambiental bloquee los conductos del sistema.
- Sistema de control. En la mayoría de los sistemas es necesario utilizar un control electrónico que permita realizar las comprobaciones pertinentes antes de poner en funcionamiento el sistema (presión de suministro, temperatura ambiental, humedad relativa, etc...). este sistema de control también se encarga de regular la presión de suministro y la apertura de las válvulas en función de las

necesidades, así como de variar la velocidad del ventilador de refrigeración en función de la temperatura alcanzada.

- Reguladores. Debido a las variaciones en la tensión de salida, se hace necesario utilizar un regulador electrónico que proporcione una tensión constante.
- Inversores. La tensión proporcionada por la pila de combustible es continua, pero en muchas aplicaciones es necesario utilizar corriente alterna. Por ello es necesario dotar al sistema de un inversor que permita transformar la corriente continua en alterna.
- Sistema de refrigeración. Para disipar el exceso de calor generado en el apilamiento se debe dotar al sistema de un mecanismo eficaz de refrigeración. Si se utiliza aire como fluido refrigerante se usa un ventilador que distribuya el aire por la pila. Pero si el calor generado exige utilizar líquido, entonces hay que emplear un sistema de radiador con canalizaciones cerradas y recorrido en by-pass, que permita a un termostato abrir o cerrar el circuito de refrigeración.



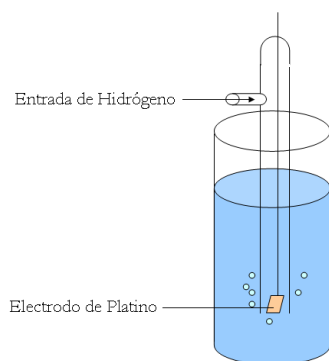
**Figura 9:** Esquema del conjunto de sistemas auxiliares que forman parte de un sistema básico de pila de combustible PEM [50].

## 2.4. Electrodo de Referencia

Llegados a este punto, resulta interesante saber como se mide la corriente eléctrica que genera cada celda.

Ya se ha mencionado que entre los electrodos de una pila se produce una diferencia de potencial o fuerza electromotriz; y sin embargo, no existe ningún método para poder determinar de forma absoluta el valor del potencial de un electrodo aislado, ya que es necesario cerrar el circuito eléctrico y esto requiere la presencia de otra semipila. Para solventar este inconveniente se toma un electrodo de referencia al que se da un valor arbitrario; y a él se refieren todos los demás [19].

Este electrodo de referencia es el Electrodo de Hidrógeno (Ver Figura 10).



**Figura 10:** Electrodo de Hidrógeno

El electrodo de hidrógeno consiste en una semipila en la que el electrodo en sí este hecho de platino recubierto de negro de platino (Pt finamente dividido), para aumentar su superficie de absorción, y que está sumergido en una concentración ácida. Sobre él se burbujea hidrógeno gaseoso a la presión de 1 atm, que es absorbido por el negro de platino, por lo que prácticamente se tiene un electrodo de platino. A este electrodo de referencia se le asigna un valor de potencial  $E=0V$ .



## *Capítulo 3*

---

# *La Pila de Combustible de Membrana Polimétrica (PEM)*

### **3.1. Introducción**

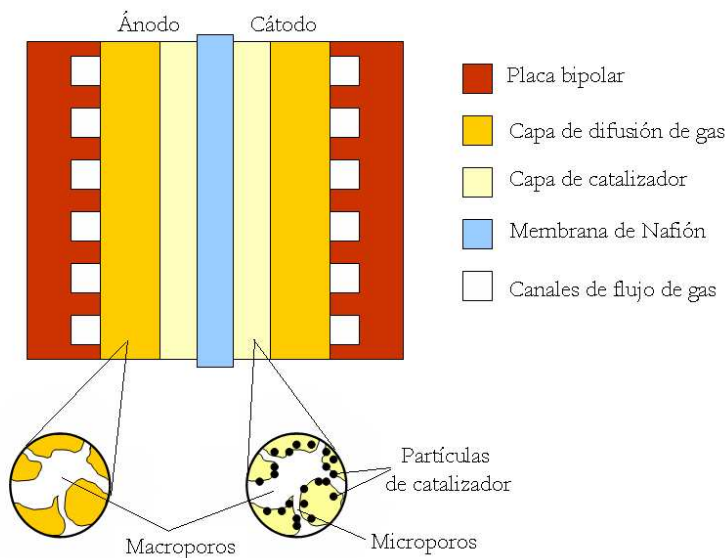
Como ya se ha mencionado con anterioridad, existen numerosos tipos de pilas de combustible, pero este Proyecto de Fin de Carrera va a estar centrado en las Pilas de Membrana de Intercambio de Protones (PEM); además, este tipo de dispositivo es, a día de hoy, la que ofrece mejores perspectivas de futuro en el campo de la automoción.

La pila tipo PEM es una de las mas sencillas conceptualmente, y en ella se alimenta el ánodo con hidrógeno gaseoso y el cátodo con oxígeno puro o presente en el aire ambiental.

En la Figura 11 pueden observarse los diferentes elementos en las que se divide una Pila de Combustible PEM, pero básicamente una unidad elemental (celda), se compone de una lámina de electrolito, dos electrodos (ánodo y cátodo), catalizador, placas bipolares y capas de difusión de gases. La misión y funcionamiento de cada uno de estos elementos se explicará a lo largo de este capítulo.

Su funcionamiento comienza cuando se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Ambos gases penetran por los canales de la placas bipolares de sus respectivos electrodos, y se distribuyen a lo largo de toda su superficie a través de las capas de difusión de gas.

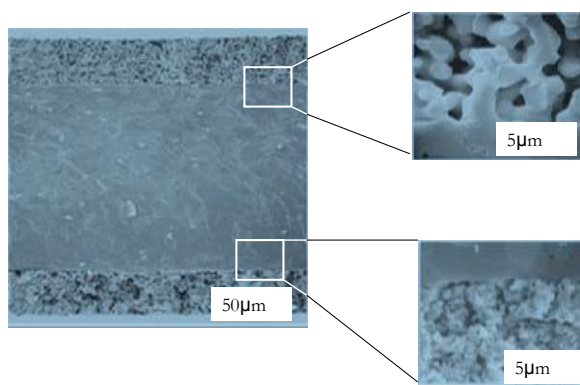
En la Figura 11 también se puede observar la disposición de la partículas de catalizador a lo largo de la estructura porosa de los electrodos. Con ello se pretende aumentar la superficie de contacto entre los gases reactantes y el propio catalizador, consiguiendo de este modo aumentar la potencia generada, disminuir la cantidad total de platino catalizador y reducir los costes (Ver apartado 3.3.4 “Superficie de Contacto”).



**Figura 11:** Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.

Una vez que los gases reactivos han atravesado la capa de difusión, se encuentran con el catalizador, que en el caso de las pilas PEM esta formado por aleaciones metálicas basadas en el platino. Esta capa de catalizador está situada entre la capa de difusión de gases y el electrolito, y en el caso del ánodo tiene como misión disociar la molécula de hidrógeno en protones y electrones (Figura 12). La importancia y funcionamiento del catalizador se explicará con más detalle en la sección 3.3 “Catalizadores”.

Cuando se ha disociado la molécula combustible, los protones atraviesan la membrana polimérica hasta llegar al cátodo, mientras que los electrones recorren un circuito eléctrico externo hasta llegar a la carga que se desea alimentar.

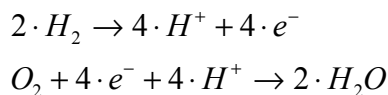


**Figura 12:** Fotografía de microscopía electrónica de la estructura porosa de los electrodos.

El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo se encarga de combinar los iones  $H^+$  provenientes del electrolito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado. Lo relevante del catalizador es la superficie de contacto entre éste y los gases reactivos, no su espesor ni su peso.



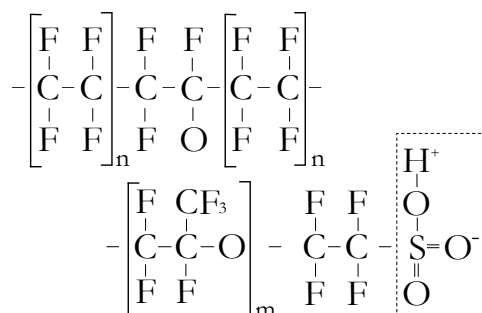
Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son respectivamente:



### 3.2. Membrana de Intercambio de Protones. Electrolito

La diferencia fundamental entre la pila PEM y el resto radica en el electrolito empleado. Se trata de una membrana polimérica de entre 75 y 150 micras que recibe el nombre comercial de Nafión, fabricado por Dupont, que es un derivado del Teflón cuya estructura se muestra en la Figura 13.

Desde los inicios de la pila de combustible, la función que desempeñaba la membrana era la de proporcionar una barrera a los gases reactantes, y al mismo tiempo una buena conductividad iónica. En las primeras aplicaciones se utilizaron ácidos fuertes para proporcionar contacto entre las membranas y las superficies catalíticas, pero en posteriores desarrollos se demostró que las celdas individuales funcionaban mejor sin la presencia de ácidos, debido fundamentalmente a problemas de corrosión [20].



**Figura 13:** Estructura química del Nafión.

Como resultado de las experiencias acumuladas, las actuales pilas PEM sólo utilizan como electrolito la propia membrana hidratada.

En general, un electrolito común es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones. Pero en el caso de las pilas PEM el electrolito usado es un tipo de plástico similar en apariencia a las películas usadas en el ámbito doméstico para envolver alimentos y, como se ha mencionado antes, recibe el nombre comercial de Nafión. Las membranas de este material poseen una extraordinaria estabilidad química y térmica, y soportan la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas. [21].

El electrolito de las pilas PEM es un tanto peculiar, ya que para el correcto funcionamiento de todo el dispositivo ésta debe mantenerse humedecida en todo momento, de manera que el agua es absorbida por la membrana para que, debido a la estructura química del Nafión, los iones negativos queden retenidos dentro de él, mientras

que sólo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

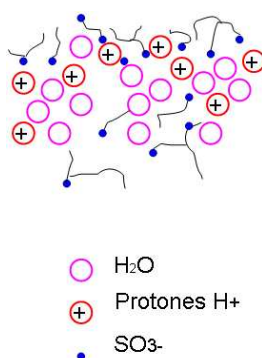
En las PEM estos iones positivos son iones hidrógeno o protones, de aquí la designación “Membrana de Intercambio de Protones”. Este movimiento de cargas positivas en una sola dirección dentro de la pila de combustible es esencial para su correcto funcionamiento, ya que sin este circuito formado por la celda, la conexión entre electrodos y la carga permanecería abierto y no circularía corriente alguna.

Aunque por requerimientos del diseño de las pilas de combustible las membranas de Nafion son muy delgadas, constituyen un medio muy efectivo de separación entre los gases reactivos; puede mantener separados el hidrógeno (combustible) del oxígeno (oxidante), lo que representa una característica fundamental para el buen funcionamiento de la pila.

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de membrana polimérica constituye un buen conductor iónico, pero no así de electrones, ya que su naturaleza orgánica los convierte en buenos aislantes eléctricos. Debido a esta propiedad aislante, los electrones producidos en el ánodo del dispositivo deben desplazarse a través de un circuito externo para poder llegar al cátodo y alimentar así a la carga con la que interesa trabajar.

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido compuesto por ácido poli – perfluorosulfónico, y en el caso del Nafion consta de tres zonas bien diferenciadas [22]:

- Una cadena principal de fluorocarbonos (Teflón), repetida cientos de veces.
- Cadenas laterales que conectan la cadena.
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos.



**Figura 14:** Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion

El Teflón (Politetrafluoroetileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo, propiedad en la que se basa su utilización en la construcción de electrolitos para pilas de combustible para eliminar el agua obtenida en la oxidación del hidrógeno, evitando así el encharcamiento del mismo. Pero para obtener el electrolito como tal es necesario añadir otra fase adicional. El polímero PTFE se sulfata, y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónicos  $\text{HSO}_3$ . Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ión  $\text{SO}_3^-$ .

Como consecuencia de la presencia de estos iones y de los  $H^+$ , se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, de manera que se forman una serie de agrupaciones dentro del material. El ácido sulfónico es fuertemente hidrófilo, encontrándose en el interior de una estructura hidrófoba.

La región hidrófila localizada alrededor de los agregados de cadenas laterales sulfonadas puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos  $SO_3^-$ , y gracias a ellos son capaces de desplazarse. Esta morfología de microbases separadas esta esquematizada en la Figura 13.

Por lo tanto, puede resumirse que el Nafión es un material con alta resistencia mecánica y química, y que puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que permite a los protones moverse dentro de el con cierto grado de libertad. Sin embargo, la conductividad iónica del Nafión aumenta a medida que lo hace la humedad relativa, pero no así con el incremento de la temperatura, ya que éste se ve incapaz de retener agua a temperaturas superiores a los  $80^\circ C$ . Éste último es un factor determinante en el diseño de las pilas de combustible tipo PEM [23].

### ***3.2.1. Corrientes internas o “Crossover”***

A pesar de que la membrana de electrolito debería ser “impermeable” a los electrones, algunos de ellos consiguen atravesarlo, evitando así recorrer el circuito externo que es lo que interesa. Asimismo, el hidrógeno utilizado como combustible tiene una enorme tendencia a filtrarse, ya que se trata de una molécula muy pequeña, por lo que éste también tiende a atravesar la membrana polimérica.

De este modo, tanto los electrones como las moléculas de combustible pueden atravesar el Nafión y llegar al cátodo, con lo que reaccionarían con el oxígeno allí presente sin producir ningún tipo de corriente eléctrica. La consecuencia mas inmediata de todo esto es que la tensión de cada célula a circuito abierto es inferior a la esperada, y ésta consumirá combustible sin estar produciendo electricidad.

A titulo de ejemplo, en experimentos con pilas PEM de sección  $10cm^2$  se han obtenido consumos de hidrógeno a circuito abierto de  $2.24 cm^3/h$  en condiciones normales de presión y temperatura [24].

Además, la variación de las condiciones ambientales provocará cambios en la humedad del electrolito, lo que favorecerá o dificultará el fenómeno del crossover y repercutirá en las oscilaciones de tensión a circuito abierto, afectando así al rendimiento final.

### ***3.2.2. Membranas Poliméricas alternativas al Nafión***

A día de hoy hay un enorme interés en la búsqueda de materiales alternativos al Nafión, debido fundamentalmente a su elevado coste y al monopolio al que está asociado. Lo que si está claro es que las nuevas alternativas deben cumplir ciertos requerimientos, tales como la afinidad a la absorción de agua, la conductividad protónica a bajas temperaturas y la posibilidad de actuar como barrera física frente a los gases reactantes.

Existen pruebas realizadas con óxidos de Polietileno (PEO) aislantes cuya conductividad iónica se basa en las vacantes protónicas, inducidas mediante una sustancia dopante llamada Guanidina. Sin embargo, no poseen una conductividad elevada en condiciones normales de temperatura y humedad [25].

Otra alternativa se basa en las Polietercetonas Sulfonadas (PEEK), los cuales se han mostrado muy prometedores en lo que al precio se refiere. Además, tiene una estructura tal que el efecto crossover queda enormemente reducido, y son capaces de operar a más de 100° C [26].

También existen estudios referentes a sustancias basadas en mezclas de estireno/divinilbenceno y películas de polifluoroetileno/hexafluoropropileno, que junto con un proceso de grafitado y posterior sulfonación, dan lugar a materiales de fabricación barata y aptos para el laminado [27] .

Existen estudios en los que se han realizado pruebas con conductores protónicos basados en vidrios, consiguiendo buenas conductividades con energías de activación menores que las del Nafión . Sin embargo presentan una pobre durabilidad química, aunque se trata de un firme candidato a la sustitución de este material [28] .

Se han realizado ensayos con materiales híbridos, que son básicamente materiales constituidos por un polímero orgánico y elementos inorgánicos. Antonucci [29] y Aparicio [30] han obtenido membranas híbridas en las que se observan mejoras respecto al Nafión en lo que a temperatura y retención de agua se refiere.

Como nota importante cabe destacar que a día de hoy existen un tipo de membranas cerámicas nanoporosas que pueden ser sustitutivos de Nafión, no sólo gracias a su alta conductividad iónica, sino también por su mayor durabilidad química [31].

### ***3.3. Catalizadores***

Toda reacción electroquímica consta de dos reacciones separadas, como se vio en el Capítulo 2 “Funcionamiento General de las Pilas de Combustible”, una semirreacción de oxidación que se produce en el ánodo, y otra de reducción en el cátodo.

En el caso concreto de la pila PEM, la reacción que se produce entre el hidrogeno y el oxigeno ocurre muy lentamente, por lo que es necesario acelerar el proceso para que el dispositivo funcione y produzca potencia eléctrica. De hecho, que una molécula de hidrogeno llegue al ánodo y sufra una disociación en iones y electrones no es inmediato ni trivial, pues para conseguirlo se tiene que superar una energía de activación que ha de ser considerablemente inferior a la energía liberada en la reacción para que esta se dé a un ritmo lo suficientemente rápido.

La química nos dice que usar catalizadores o aumentar la temperatura son posibles soluciones a un ritmo de reacción demasiado lento, pero las pilas PEM operan a una temperatura de unos 80° C, por lo que debido fundamentalmente a los problemas de

gestión del agua que se han mencionado con anterioridad y que se explicará más detenidamente en el Capítulo 6 “Gestión del Agua en una Pila de Combustible”, aumentar la temperatura resultaría inviable.

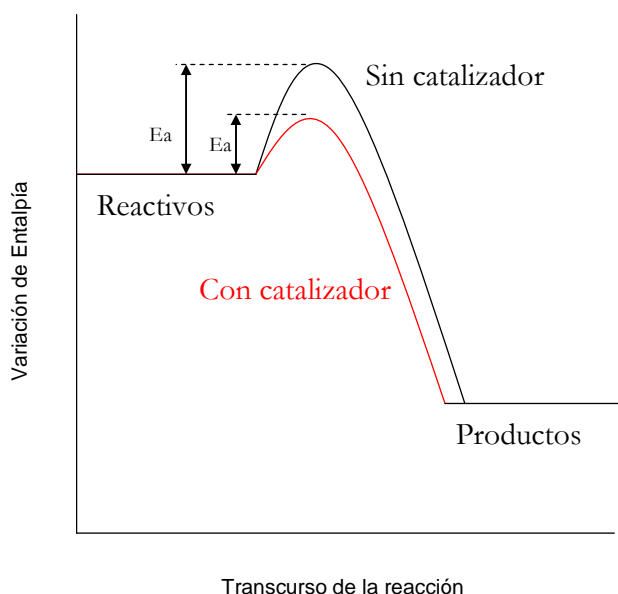
Dado que a esta temperatura las reacciones son aun muy lentas, la única solución posible es utilizar catalizadores que aumenten la velocidad de las semirreacciones de oxidación y de reducción. También es importante reseñar que el funcionamiento de las PEM está limitado en gran medida por la baja velocidad de reacción que presenta la reducción del  $O_2$ , la cual es 100 veces mas lenta que la reacción de oxidación del  $H_2$ .

Este último punto pasa por ser un factor de vital importancia en la fabricación y diseño de las pilas de combustible, ya que se hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin perjudicar por ello el buen funcionamiento del dispositivo.

### 3.3.1. Funcionamiento de los Catalizadores

Se puede observar que en numerosas reacciones químicas, aunque se mantengan constantes las concentraciones, presión y temperatura, la velocidad de reacción se ve afectada por otros factores (superficie de contacto entre reactivos, estado de las mismas, etc.). Como en el caso de las pilas PEM, existen numerosas reacciones que transcurren muy lentamente cuando se mezclan exclusivamente los reactivos, y que aumentan pronunciadamente su velocidad cuando se introducen otras sustancias. Todos estos hechos que varían la velocidad de las reacciones se denominan procesos catalíticos, y las sustancias responsables de ellos se llaman catalizadores.

De modo que un catalizador no es mas que una sustancia que participa en una reacción incrementando su velocidad, pero que no es consumida en la misma ni sufre una alteración química permanente



**Figura 15:** Energía de activación  $E_a$  en función del uso de catalizadores

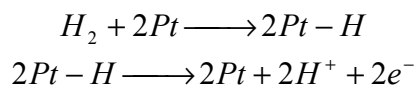
Los catalizadores forman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen enseguida regenerando el catalizador, por lo que éste nunca se consume. Así que se puede decir que el catalizador cambia el curso ordinario de la reacción, que en el caso de las pilas PEM sería extremadamente lento, y que hace que esta transcurra por un camino diferente por el cual la energía de activación es mucho menor, con lo que aumenta su velocidad [18].

La Figura 15 pretende mostrar una idea cualitativa general del cambio en la energía de activación cuando se utilizan catalizadores.

### 3.3.2. Catalizadores en las pilas PEM. Adsorción del Hidrógeno

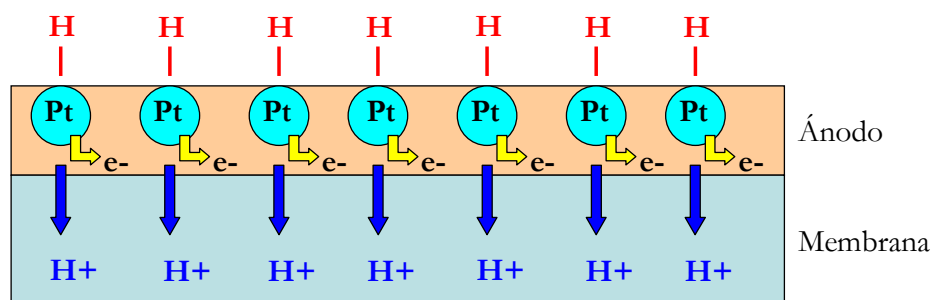
El catalizador que mejor trabaja en ambos electrodos de la pila PEM es el platino, un material extremadamente costoso y que encarece enormemente estos dispositivos.

Una vez que el combustible (hidrógeno), atraviesa la capa de difusión de la pila y llega al ánodo, éste se encuentra con una capa de electrolito basada en platino, el cual cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de platino. En este momento, cada átomo de hidrógeno libera un electrón para formar un ión hidrógeno  $H^+$ , de acuerdo con las siguientes reacciones:



Este proceso de entrada en contacto del hidrógeno con el platino recibe el nombre de adsorción, y esta representado de forma esquemática en la Figura 16.

Una vez disociado el hidrógeno, los electrones son conducidos a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que los iones de hidrógeno atraviesan la membrana polimérica de Nafión hasta llegar al cátodo, donde reaccionan con los electrones del circuito externo y el oxígeno para generar vapor de agua.



**Figura 16:** Esquema del proceso de adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.

La capacidad de algunos metales para adsorber hidrógeno fue descubierta en 1823 por un ingeniero alemán llamado Dobereiner, el cual encontró que una muestra de paladio con hidrógeno se calienta tanto que era capaz de encender cigarrillos; el descubrimiento se llamó “Encendedor de Dobereiner”. Sin embargo, este “contacto” entre la química y la metalurgia fue estudiado con detenimiento por el químico inglés Thomas Graham en 1866.

Desde entonces, el hidrógeno en los metales fue estudiado por numerosos científicos para diferentes enfoques [33].

Hoy en día se sabe que los metales de transición, tales como el paladio, el titanio y el platino son capaces de adsorber ciertas cantidades de iones ligeros que inciden sobre su superficie. El número de iones que puede penetrar es una función tanto de la estructura interna del metal como de sus condiciones superficiales.

### ***3.3.3. Contaminantes para las pilas PEM***

Las pilas PEM de pequeña potencia reciben el hidrógeno de un tanque a presión, pero el método más efectivo y económico para obtenerlo es el reformado (refinado) de combustibles fósiles, tales como el gas natural. De los procesos de reformado se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono (CO); la concentración de este gas a la salida de un sistema típico de reformado es del 1%, lo cual resulta excesivo a sabiendas de que con sólo mil veces menos cantidad (10 ppm), se produce una disminución notable en el rendimiento de las pilas de combustible. Este comportamiento se debe a que las moléculas de CO tienen afinidad por el platino, ocupando los huecos de la estructura metálica que en otro caso ocuparía el hidrógeno [34].

Existen métodos para intentar disminuir el envenenamiento del catalizador en la medida de lo posible, tales como la inyección de oxígeno del aire al flujo de combustible, de forma que reaccione con el CO y limpie los sitios catalíticos, pero también se consumirá hidrógeno del combustible. También se pueden utilizar catalizadores de platino/rutenio, los cuales son capaces de tolerar concentraciones de CO de hasta 200 ppm.

Otros posibles contaminantes son el azufre (que se encuentra en el gas natural del reformado), el CO<sub>2</sub>, así como amoníaco, metales alcalinos, partículas e hidrocarburos pesados. Todo esto conlleva ciertos requisitos de mantenimiento y filtrado de los flujos de hidrógeno y oxígeno, ya que los contaminantes pueden provocar el mal funcionamiento de la pila de combustible.

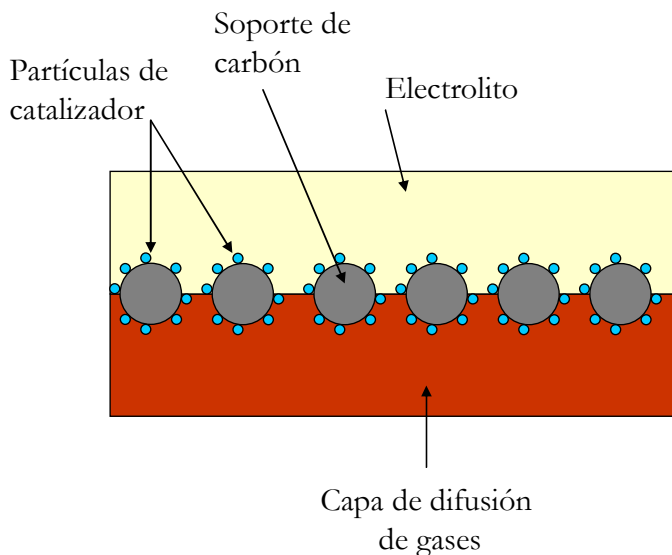
### ***3.3.4. Superficie de contacto***

Lo relevante del catalizador es su superficie, no su espesor ni su peso, por lo que lo ideal sería que se tratara de una lámina delgada para reducir el peso y el coste de la pila.

El área de cada celda determina la corriente máxima extraíble, de modo que una mayor superficie de electrodo en contacto con los gases reactantes facilitará la reacción e incrementará su velocidad. Esta área no se limita al nivel macroscópico (largo y ancho de la placa de electrodo), sino a la superficie microscópica que puede ser miles de veces mayor, dada la necesidad de que el electrodo sea poroso para permitir el flujo de gas [24].

El método más efectivo para optimizar el uso de los catalizadores es el de distribuir las partículas del catalizador directamente sobre las partículas de polvo de carbono finamente dividido que constituyen el soporte de los electrodos.

El polvo de carbón mas ampliamente utilizado es el Vulcan (XC-72), y el platino es dispersado de tal forma que se puede obtener una elevada superficie específica que entra en contacto en el gas reaccionante.



**Figura 17:** Estructura idealizada de Pt soportado sobre partículas de carbono.

En una reciente revisión sobre las pilas de combustible [35], se publicó que la General Electric Company empezó a desarrollar pilas de combustible de electrolitos sólidos poliméricos a principios de los años 50 (Ver sección 2.1 “Orígenes de la Pila de Combustible”). La pila desarrollada en los años 60 para el proyecto Géminis usaba 4 mg de Pt por  $\text{cm}^2$  de área de membrana.

La actual tecnología varía en función de los fabricantes, pero la cantidad total de platino ha descendido desde los originales 4 mg de Pt por  $\text{cm}^2$  hasta menos de 0.5 mg por  $\text{cm}^2$  de superficie, lo cual implica una mejora en el funcionamiento de las pilas desde el programa de la NASA. Medido en amperios, la corriente producida ha pasado desde los 0.5 A por mg de Pt hasta los actuales 15 A por mg de Pt [38].

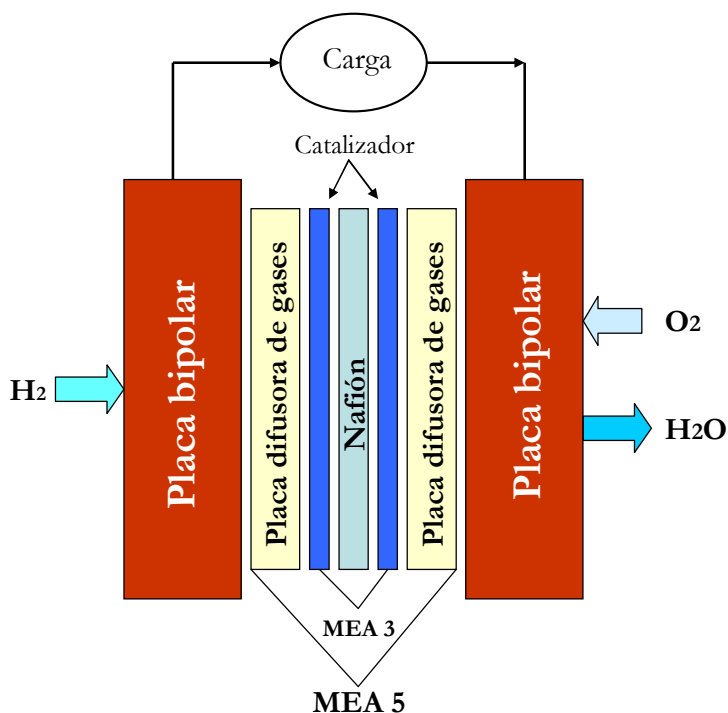
Los críticos de las Pilas de Combustible afirman escépticos que su implantación en torno a una economía del hidrógeno es inviable, ya que no habría platino suficiente en la Tierra para tal propósito. Y sin embargo, informes de la Asociación Internacional del Platino y del Ministerio de Transportes británico aseguran que existen reservas suficientes [36][37].

### ***3.4. Ensamblaje Membrana polimérica-Electrodos. Placas de Difusión***

Resulta habitual denominar Membrana Electrode Assembly al conjunto formado por el ensamblaje Ánodo/Electrolito/Cátodo, más conocido como MEA (Ensamblaje de Membrana y Electrodos). Como se ha comentado en el epígrafe anterior, la fabricación de los conjuntos MEA ha evolucionado mucho desde los programas de la NASA de los años



60, pero a día de hoy se sigue denominando a estos ensamblajes como MEA3, que incluyen dos electrodos y membrana electrolítica; o MEA5, que incluyen los dos electrodos, membrana electrolítica y placas de difusión de gases (Ver Figura 18).



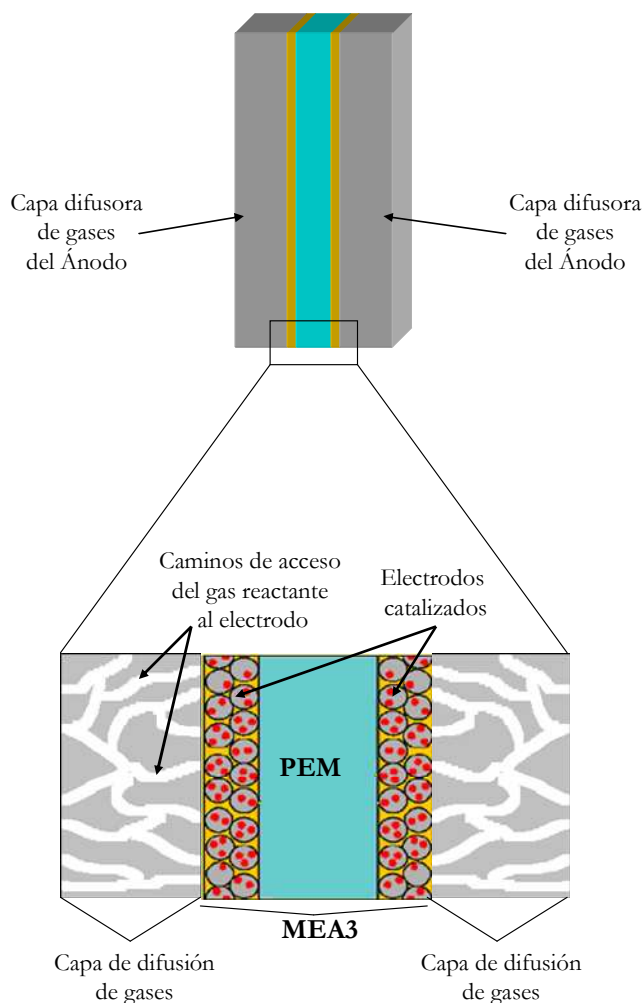
**Figura 18:** Arquitectura de una célula PEM

En contra de lo que en un principio podría pensarse los electrodos de un conjunto MEA no se fabrican como tales para las pilas PEM. Se trata en realidad de un complicado proceso de unión entre el material de los electrodos, la membrana polimérica y el catalizador, y afirmar que estos componentes existen por separado resulta admisible sólo a nivel docente, ya que en realidad se encuentran “impregnados” unos sobre otros.

El modo de construir un conjunto MEA depende del fabricante, pero se puede decir que una de las formas de fabricación más estandarizada se lleva a cabo en Los Álamos National Laboratory [38].

Las Capas de Difusión de Gases, llamadas en inglés “Backing Layers”, están situadas una junto al ánodo y otra junto al cátodo. Habitualmente se fabrican en un material poroso de tela de grafito con espesor determinado, de modo que sean capaces de conducir los electrones en su desplazamiento a través del circuito externo.

La Figura19 representa la estructura porosa de estas capas y como se sitúan en el esquema general de la pila.



**Figura 19:** Esquema de las Capas de Difusión de Gases. Los gases reactantes penetran en el apilamiento y se distribuyen uniformemente por la mayor parte de la superficie de los electrodos catalizados.

Las capas de difusión de gases son fundamentales para el funcionamiento de las pilas de combustible, y cumplen básicamente cuatro funciones:

- Facilitar la difusión del gas hasta los electrodos.
- Soportar mecánicamente el conjunto MEA3.
- Ofrecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones.
- Extraer el agua producto de la reducción en el cátodo.

Estas capas de difusión están situadas entre las placas bipolares (de las que se hablará en el siguiente epígrafe), y los electrodos catalizados, de manera que su naturaleza porosa asegure una difusión efectiva de cada gas reactivo en el catalizador. La difusión se refiere al flujo de moléculas gaseosas desde la zona de alta concentración, en el lado exterior de la Backing Layer por donde fluye el gas reactante, hacia la región de menor concentración, el lado interior de la capa de difusión pegada a la capa del catalizador donde el gas es consumido en la reacción.

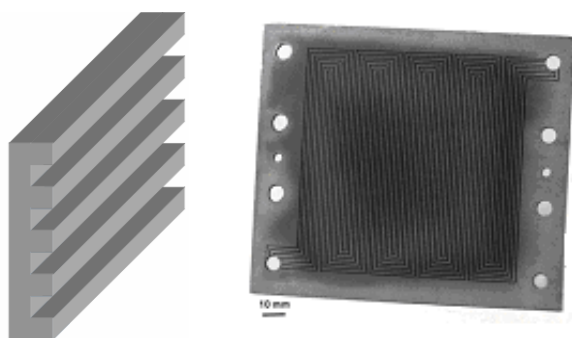
Se trata, pues, de conseguir que los gases reactantes se distribuyan de tal manera que consigan alcanzar la superficie completa del catalizador y, de este modo, aprovechar al máximo su superficie.

Las capas de difusión también contribuyen en la gestión del agua de la pila. Como se había comentado en el Capítulo 2, tanto un déficit como un exceso de agua pueden hacer que el dispositivo deje de funcionar. De la elección de un buen material depende que la cantidad de agua de la PEM sea la adecuada para lograr que la membrana se mantenga hidratada, permitiendo también que el agua líquida producida en el cátodo sea expulsada de la celda sin llegar a inundarla.

Las capas de difusión están a menudo impermeabilizadas con Teflón para intentar asegurar que la mayoría de los poros del carbono del que están hechas las Capas de Difusión no se inunden de agua, lo que impediría una correcta velocidad de reacción de los gases en los electrodos.

### 3.5. Placas bipolares

Prensados contra cada una de las dos capas de difusión de gases - también llamadas capas de apoyo o soporte - se encuentra otro componente de la celda elemental de una pila de combustible PEM.



**Figura 20:** Estructura básica de una placa bipolar (izda.), y ejemplo real de placa de material compuesto carbono-carbono (dcha.), fabricada por el Oak Ridge Nacional Laboratory (U.S. Department of Energy) [21].

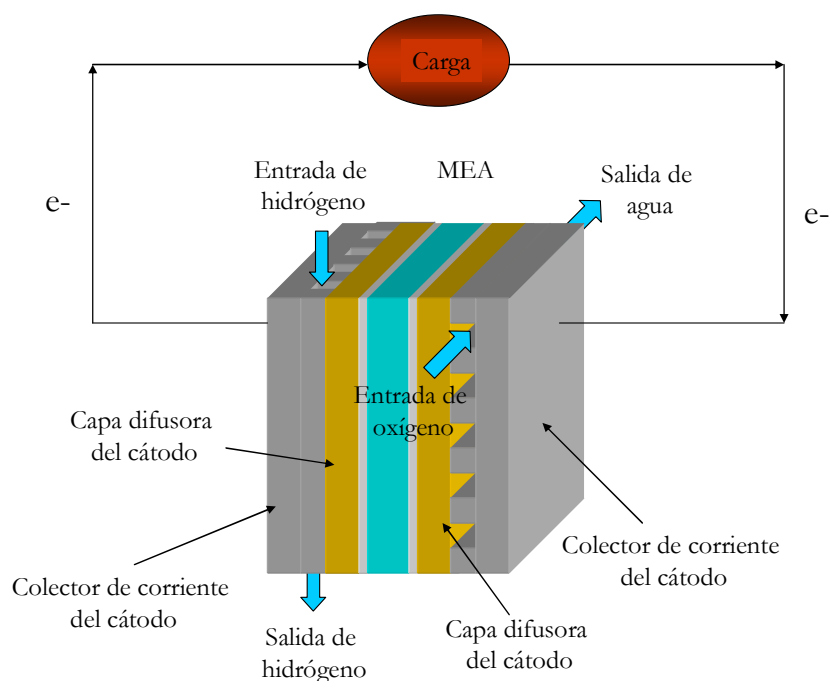
Las placas bipolares son los componentes situados en los extremos de una célula, y deben estar fabricadas de un material ligero, fuerte, conductor de electrones e impermeable al gas. Entre los materiales mas comunes se encuentra el grafito y algunos metales, pero a todos ellos se une la dificultad de evitar las fugas de hidrógeno, ya que se trata de un gas extremadamente volátil. Las labores de mecanizado suelen ser muy delicadas y complejas, sobre todo con el empleo del grafito; y el uso de algunos aceros implica riesgos de corrosión y fragilidad.

Básicamente, las placas bipolares desempeñan dos funciones:

- Proporcionar un canal de flujo al gas reactante.
- Servir de colectores de corriente.

La cara de la placa bipolar situada junto a la capa de difusión de gas está dotada de unos canales situados sobre su superficie (Figura 20 izda.). Estos canales transportan el gas reactante a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa difusora correspondiente (Figura 21).

Tanto el diseño de estos canales “estampados”, como su anchura y profundidad tienen un efecto muy importante en la distribución uniforme de los gases sobre la superficie catalizada del MEA, así como en el suministro y evacuación del agua en todo el dispositivo.



**Figura 21:** Esquema de una celda elemental completa.

Los electrones producidos en la etapa de oxidación del hidrógeno deben ser conducidos a través del ánodo, la capa de difusión de gases y la placa bipolar, desplazarse a lo largo del circuito externo y reentrar de nuevo en la célula a través de la placa bipolar del cátodo.

### ***3.6. Distribución Uniforme de los Reactantes dentro de cada Célula***

Una vez que los gases reactantes han entrado en cada una de las celdas del apilamiento, éstos tienen que distribuirse por el área activa de los electrodos catalizados. Esta claro que interesa que esta superficie sea lo mayor posible, ya que de este modo se aprovecha al máximo el catalizador utilizado en todo el apilamiento; no tendría sentido utilizar un catalizador si no se puede optimizar su uso dentro del dispositivo.

La manera de optimizar la superficie de contacto entre los gases reactantes y los electrodos catalizados, es utilizar placas bipolares de diferentes formas y tamaños.

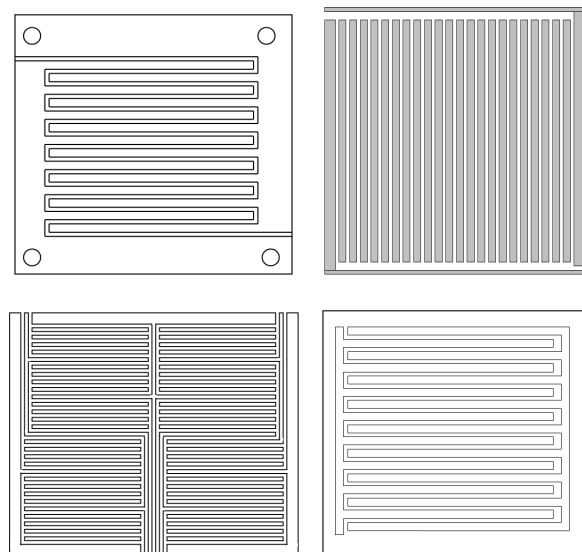
El tamaño medio típico de los canales de flujo del interior de las placas bipolares ronda el milímetro, aunque su tamaño definitivo siempre va a depender de la aplicación para la que este diseñada la pila de combustible. Con las técnicas de micro fabricación actuales, basadas en la fotolitografía, es posible diseñar placas con canales de 0.1 mm, e incluso menores.

Esta claro que el tamaño final que alcanzan estos canales es fundamental para el buen comportamiento del generador electroquímico, ya que de ellos dependen, además de la superficie de contacto que antes se ha mencionado, factores tales como la evacuación del exceso de agua o la uniformidad de la temperatura.

Así por ejemplo, para el caso del agua, la forma geométrica de los canales también juega un papel interesante. Los bordes relativamente afilados de las superficies rectangulares son capaces de romper la tensión superficial del agua, de manera que se evita la formación de pequeñas gotas o depósitos que impiden el flujo de gases en su interior [54].

Existen numerosos tipos de placas bipolares, pero hay tres de ellas que han demostrado tener una efectividad especial en el desarrollo de su cometido:

- Diseño en Serpentin: el camino que siguen los gases reactantes es continuo de principio a fin. Es fácil de fabricar y bastante fiable, pero una obstrucción podría bloquear el paso de gases a lo largo de su superficie. Además, el gas se va consumiendo a medida que avanza, por lo que es importante suministrarlo en cantidades adecuadas. Si se utiliza aire de la atmósfera como oxidante, este diseño tiende a acumular agua en el cátodo. Por otra parte, debido a la longitud que tienen que recorrer los gases, se producen caídas de presión, por lo que se suelen utilizar varios canales paralelos como diseño alternativo. Sin embargo, estas caídas de presión resultan beneficiosas en las Pilas de Membrana de Intercambio de Protones, ya que contribuyen en la extracción del agua sobrante en forma de vapor.
- Diseño en Paralelo: los canales de flujo requieren menos cantidad de gas para que la pila funcione correctamente, además de asegurar una mejor distribución y menores caídas de presión. Si el generador funciona durante largos periodos de tiempo utilizando aire atmosférico como oxidante, surge el problema de la acumulación de agua en los canales de flujo. El problema de esta configuración es que cualquier obstrucción haría que el gas que circula por su interior se redistribuya por el resto de canales, dejando sin utilizar una parte del catalizador del electrodo correspondiente.
- Diseño Interdigital: en este caso el flujo de los gases reactantes es paralelo a la superficie del electrodo y, a menudo, los canales no son continuos desde la entrada hasta la salida. Éstos están cortados (ver Figura 22), lo cual resulta beneficioso, ya que el gas que penetra en ellos esta sometido a presión y se ve forzado a atravesar las superficies porosas de los electrodos catalizados. Esta característica resulta efectiva a la hora de extraer el agua sobrante del interior del apilamiento.



**Figura 22:** Distintos tipos de diseños de Placas Bipolares. “Serpentín” (Arriba izquierda); “Paralelo” (Arriba derecha); “Interdigital” (Abajo, izquierda y derecha).

### 3.7. Distribución Uniforme de los Reactantes a las Celdas

De acuerdo con lo visto hasta ahora, queda claro que uno de los factores que mas limitan las características de una pila de combustible es la demanda de potencia que se hace de ella. El mero hecho de conseguir que un generador electroquímico de potencia mantenga el suministro de energía durante los picos de demanda constituye, por si solo, un reto para los diseñadores.

Debido a que el comportamiento de la pila es muy dependiente del flujo de los gases reactantes que intervienen en las reacciones electroquímicas, resulta absolutamente necesario conseguir que cada celda del apilamiento reciba aproximadamente la misma cantidad de reactantes; una distribución desigual de estos gases resulta en un comportamiento irregular del apilamiento.

La uniformidad en la distribución de gases se consigue alimentando cada célula del apilamiento en paralelo, mediante colectores múltiples que pueden ser externos o internos.

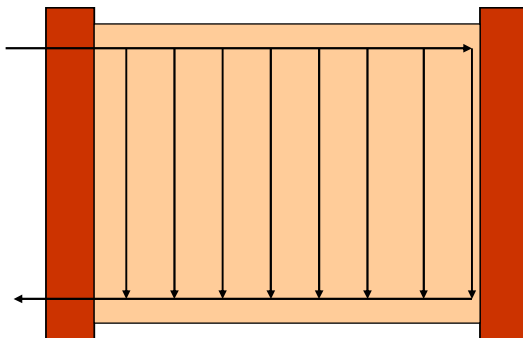
Algunas de las ventajas de los colectores externos son su simplicidad y su tamaño, lo que permite que las caídas de presión de gas sean mínimas y que la distribución de gases sea más que adecuada. Sin embargo, estos colectores no pueden usarse en determinadas configuraciones de los canales de flujo, lo cual provocaría variaciones significativas de la temperatura a lo largo de todo el apilamiento. Además, los colectores externos requieren el uso de juntas selladoras especiales que eviten las posibles fugas de gases al exterior.

Para las pilas PEM, los colectores internos de distribución resultan mucho mas ventajosos, ya que no solo proporcionan un caudal aceptable de los reactantes, sino porque presentan menos problemas de sellado. Otra de las ventajas es su flexibilidad a la hora de diseñar la dirección de flujo de los canales.

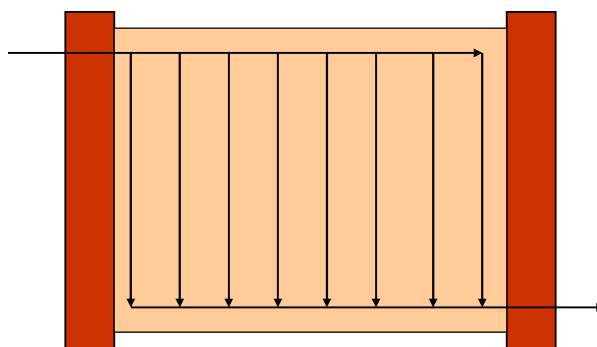
Sin embargo, el principal inconveniente es que el diseño de las placas bipolares puede llegar a ser bastante complejo, lo cual encarece los costes de producción [49][41].

Básicamente, existen dos configuraciones para distribuir los gases reactantes a cada celda del apilamiento:

- Forma en “U”, también llamado “De flujo Inverso”. El gas entrante circula en sentido contrario al del gas saliente.
- Forma en “Z”, también llamado “De flujo Paralelo”. El gas entrante circula en el mismo sentido que el gas saliente.



**Figura 23:** Configuración de Flujo Inverso



**Figura 24:** Configuración de Flujo Paralelo

En ambos casos se deben tener en cuenta factores tales como la estructura de los canales, el tamaño, número de canales, profundidad y relación entre área de canal y área activa de los electrodos. El área y la forma de estos canales de flujo es importante porque determinan la velocidad a la que circulan los gases y el tipo de flujo (laminar o turbulento).

Las caídas de presión (Pérdidas por transporte de masa) de los gases reactantes cuando circulan por el interior de estas estructuras, se debe fundamentalmente a pérdidas por

rozamiento en las “tes” y en los “codos” de los canales, ya que obligan al fluido a cambiar bruscamente de dirección.

En los libros de fluido mecánica éstas se consideran pérdidas menores; pero en el caso de las pilas de combustible no pueden ser despreciadas de ninguna manera. Existen estudios que demuestran que la distribución de fluidos dentro de las estructuras canalizadas de las pilas de combustible, dependen de estas caídas de presión [53]. Concluyen, además, que las pérdidas de presión debido a las particularidades geométricas del interior de la pila, deben determinarse experimentalmente para cada diseño de apilamiento.

Como regla general para los canales de flujo, se deben cumplir los siguientes requisitos:

- El flujo que entra en cada cruce debe ser igual al flujo que sale.
- La caída de presión dentro de cada segmento del canal de flujo, es función de su longitud y del caudal que lo atraviesa.
- La suma de las caídas de presión dentro de un mismo bucle debe ser igual a cero.

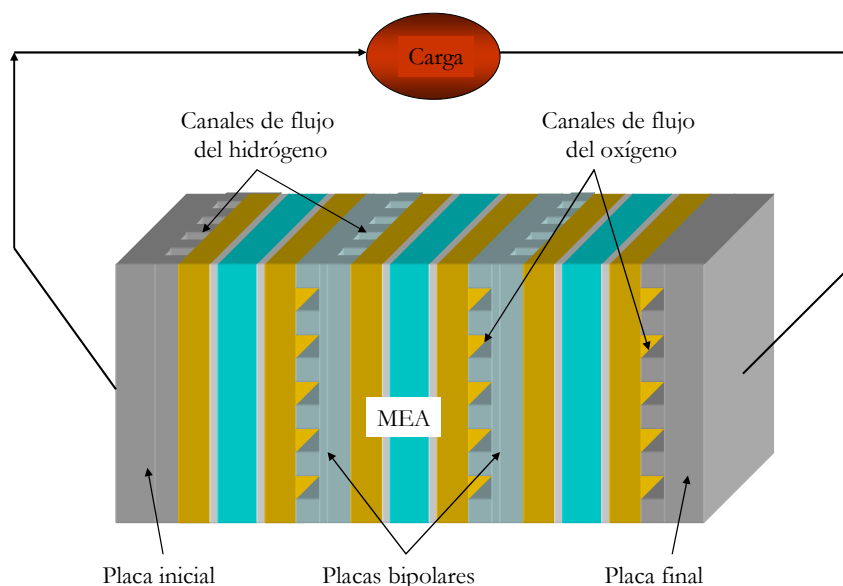
### 3.8. Concepto de Apilamiento de Celdas Elementales

Tal y como se ha comentado a lo largo de este capítulo las celdas elementales funcionan por debajo del 100% de eficiencia; la tensión de salida de una célula elemental ronda los 0.7V, y su eficiencia no es mucho mayor del 60%.

Ya que la inmensa mayoría de las aplicaciones necesitan tensiones mucho mayores, la tensión necesaria se obtiene conectando en serie las celdas elementales y formar así un apilamiento denominado Fuel Cell Stack; esto es lo que finalmente se conoce como Pila de Combustible, propiamente dicha.

Para evitar en la medida de lo posible un aumento del precio y del peso del dispositivo, las celdas elementales se unen entre sí mediante las placas bipolares, de manera que se utiliza una sola placa con doble canalización entre cada una de las superficies activas según se indica en la Figura 25. Es importante reiterar que estos elementos están fabricados con materiales impermeables al gas, ya que de otro modo los gases reactantes podrían mezclarse y reaccionar antes de tiempo, por lo que los electrones obtenidos no se podrían aprovechar..

Los métodos de fabricación de las placas bipolares son poco conocidos, ya que en la mayoría de los casos suelen ser patentes protegidas. Sin embargo, son procedimientos caros debido fundamentalmente a que tienen una cierta “componente artesanal”. Sin embargo, se sabe de la existencia de métodos de fabricación que prometen menores costes y amplias posibilidades de automatización [39].



**Figura 25:** Unión de celdas elementales mediante placas bipolares de doble canalización.

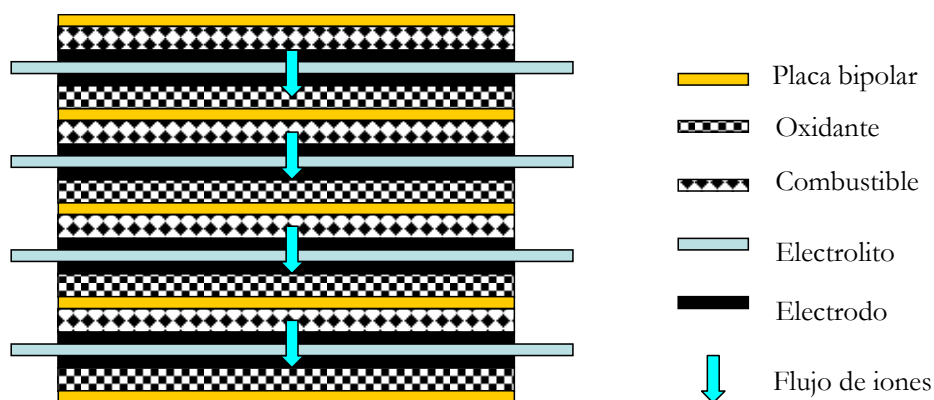


En cualquier caso y a corto plazo, el área de una celda puede variar entre unos pocos  $\text{cm}^2$  hasta superficies mayores; una pila puede tener unas pocas celdas apiladas o cientos de ellas conectadas en serie mediante placas bipolares, y para aplicaciones en las que se necesita gran potencia se pueden usar varios stacks combinados en serie o en paralelo.

### 3.9. Diseño del apilamiento.

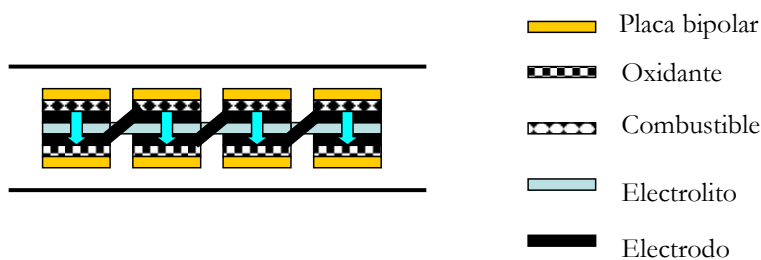
De acuerdo con todo lo que se ha visto hasta ahora, queda claro que son numerosos los parámetros que hay que tener en cuenta a la hora de diseñar una pila de combustible.

Aunque existen varios tipos de configuraciones, la más comúnmente utilizada en las Pilas de Membrana de Intercambio de Protones es la de las placas bipolares. Y sin embargo, los materiales y métodos de fabricación usados difieren sólo ligeramente unos de otros. En esta configuración, una sola placa bipolar conductora está en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la adyacente, dejando de este modo ambas celdas conectadas en serie. Además, esta configuración aporta pérdidas eléctricas mínimas al total del sistema.



**Figura 26:** Interconexión vertical de celdas mediante el método de la placa bipolar.

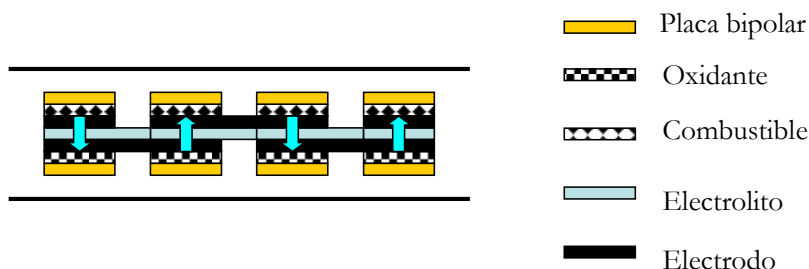
Un sistema alternativo al de la conexión vertical de celdas independientes, es el de la conexión lateral. Mientras que la conexión vertical es adecuada para sistemas que demandan gran cantidad de potencia, la conexión lateral (también llamada horizontal), es más apropiada para aplicaciones portátiles tales como ordenadores portátiles, PDA's a teléfonos móviles.



**Figura 27:** Interconexión lateral de Bandas entre celdas adyacentes

La Figura 27 representa una configuración lateral denominada “De Bandas”, en la que el cátodo de una célula está eléctricamente conectado al ánodo de la siguiente, rodeando o atravesando el electrolito.

Tal y como se ha mencionado más arriba, este sistema ocupa menos espacio que un apilamiento vertical convencional, pero como a cada acción se opone una reacción, no todo son ventajas. La principal dificultad de esta configuración está en la propia conexión. Si la interconexión se realiza rodeando el electrolito por su perímetro, se hace necesario utilizar conductores más largos, lo que aumenta las pérdidas resistivas. Aunque las pérdidas por conducción eléctrica pueden considerarse despreciables frente a las iónicas (en la mayoría de los casos), esto no es aplicable en las pilas de baja densidad de potencia, por lo que el aumento de longitud de los conductores eléctricos disminuye enormemente la flexibilidad de este tipo de sistemas.



**Figura 28:** Interconexión lateral en Zig-Zag. La principal diferencia entre esta configuración y la de Bandas, es que la conexión entre celdas se lleva a cabo a un solo nivel, con lo que no se necesita atravesar la membrana polimérica.

Por otra parte, cuando se realiza la conexión a través de la propia membrana polimérica, se pueden producir enormes pérdidas por fugas de combustible. Pero esto se convierte en un auténtico desafío técnico, por el mero hecho de aumentar de volumen cuando está húmeda, lo que puede generar, además de los anteriores, problemas de integridad estructural [50].

Para solventar los problemas asociados a la configuración de Bandas, se ha desarrollado un sistema en zig-zag, en el que la orientación de cada célula se invierte en orden par. Es decir, el ánodo de la primera célula se conecta al ánodo de la segunda, con lo que dicha célula tiene que invertir su orientación a fin de conseguir que la conexión eléctrica se lleve a cabo al mismo nivel. Esta configuración en zig-zag puede observarse en la Figura 28, en la que las flechas indican el flujo de los reactantes entre las distintas celdas [50].

Debido a la complejidad de un sistema electroquímico de generación de potencia, se tienen que tener en cuenta numerosos factores y limitaciones para poder desarrollarlo correctamente. Estas limitaciones son las siguientes:

- Tamaño, peso y volumen
- Costes
- Temperatura de operación
- Gestión del agua y Humidificación
- Presiones parciales de combustible y oxidante
- Tipo de pila y almacenamiento

Como cabe esperar en cualquier diseño de ingeniería, estas limitaciones se traducen después en requerimientos reales.

### 3.9.1. Dimensionado del Apilamiento

Para diseñar el apilamiento de celdas de una pila de combustible se tienen que tener en cuenta varios parámetros, tales como la potencia máxima a la salida, la tensión de la celda y la corriente que la atraviesa.

APLICACIÓN	POTENCIA MÁXIMA REQUERIDA	TENSIÓN REQUERIDA	POTENCIA MEDIA
Teléfono móvil	1.2 a 3 W	1.2 a 4.2 V	1.7 W
Portátil	40 W	8 A 12.6 V	15 W
Motocicleta eléctrica	5.9 a 7.7 kW.	38 A 51 V	1.2 kW
Automóvil	120 kW.	255 A 284 V	50 a 85 kW
Generadores de emergencia	5 kW	24 A 30 V	1.26 kW
Generación estacionaria	10 a 500 kW	12 A 480 V	5 kW

**Tabla 2:** Ejemplos de uso de potencia para dispositivos de uso cotidiano [49].

La potencia máxima y la tensión requerida dependen de la aplicación, de manera que el primer paso para hacer un buen diseño consiste en analizar cuales son las necesidades del sistema en el que se está trabajando. La tabla anterior muestra los requerimientos básicos de algunas aplicaciones comunes.

Como ya se ha dicho, cada diseño va a depender de la aplicación, pero los requerimientos de potencia, tensión y corriente se dimensionan todos utilizando las ecuaciones elementales de electricidad.

Así por ejemplo, la potencia que es capaz de suministrar la pila es directamente proporcional a la tensión del apilamiento y a la corriente que lo atraviesa:

$$W_{PC} = V_{Apl} \cdot I \quad [3-1]$$

Sin embargo, en el diseño de las Pilas de Combustible es muy común utilizar el término Densidad de Corriente, en lugar de corriente:

$$I = i \cdot A_{Cell} \quad [3-2]$$

Donde:

- “i” es la densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>).
- A<sub>cell</sub> es el área de cada celda (cm<sup>2</sup>).

Por otra parte, el potencial de cada celda y la corriente eléctrica están relacionadas entre sí mediante la curva de polarización de la pila:

$$V_{Cell} = f(i) \quad [3-3]$$

La curva de polarización es única para cada pila. Se obtiene de forma experimental, pero, al igual que sucede con muchas otras máquinas, los fabricantes utilizan una curva modelo de las mismas características para cada dispositivo, la cual contiene datos que se aproximan bastante al comportamiento de cada pila por separado.

Existen gráficas que muestran el comportamiento de las pilas en función de parámetros tales como la presión, la temperatura de operación, la pureza de los reactantes y la humedad de la membrana polimérica, pero las empresas que comercializan generadores de este tipo son capaces de ofrecer mejores características que las que muestran en los catálogos. Los resultados obtenidos realmente son celosamente guardados por estas empresas.

El diseñador de la Pila de Combustible necesita determinar la densidad de potencia que tiene que ser capaz de generar su sistema, en condiciones de “máxima carga”, sin que éste genere problemas. Así por ejemplo, si se trata de diseñar una pila para una aplicación portátil, la eficiencia debe ser máxima y la densidad de potencia por unidad de área tiene que ser elevada. Una densidad de potencia elevada resulta en menores tensiones y, por lo tanto, en apilamientos más baratos [41].

Se trata, por lo tanto, de optimizar los recursos para obtener los mejores resultados al menor coste posible, lo cual es, con mucha diferencia, el objetivo que persiguen todas las compañías.

### 3.9.2. Número de Celdas

El número de celdas en un apilamiento se determina basándose en la tensión máxima requerida. El potencial total del apilamiento es la suma de las contribuciones de cada una de las celdas:

$$A_{Apl} = \sum_{i=1}^{N_{Cell}} V_i = V_{Cell} \cdot N_{Cell} \quad [3-4]$$

Donde:

- $V_{apl}$  es la tensión del apilamiento (V).
- $V_{cell}$  es la tensión de cada celda (V).
- $N_{cell}$  es el número total de celdas.

Cada celda de combustible debe tener un área determinada previamente, para poder así obtener la corriente final del apilamiento. Los apilamientos de celdas de combustible llevan asociados el hecho de tener varias unidades de celdas interconectadas en serie y en paralelo; se conectan en serie para obtener una tensión mayor, y en paralelo para lograr una corriente de salida mas elevada.

Sin embargo, existen ciertos problemas asociados a los apilamientos que limitan las características de las pilas de combustible. Lo ideal sería disponer de apilamientos que dispusieran de un número adecuado de celdas, ni muy grande ni muy pequeño. Así un área de celda pequeña implica problemas de ensamblaje, ya que la membrana de Nafión podría sufrir deterioro. Además, existe el riesgo de tener problemas por corrientes parásitas debidas al efecto Crossover.

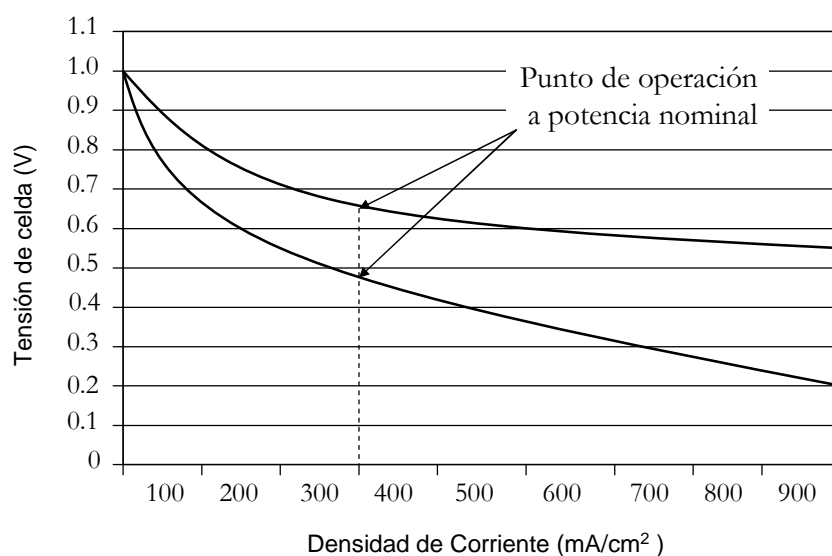
Del mismo modo, una superficie activa demasiado grande genera dificultades para lograr una temperatura uniforme a lo largo de toda la superficie del catalizador, así como resistencia elevada y problemas de humidificación de las superficies.

En la siguiente tabla se muestran los valores más típicos de tensión y densidad de corriente para varios tipos de pilas de combustible (Ver Anexo 2 “Tipos de Pilas de Combustible”).

TIPO DE PILA	TENSIÓN MEDIA A PLENA CARGA (V)	DENSIDAD DE CORRIENTE (mA/cm <sup>2</sup> )
<i>PEMFC</i>	0.60 a 0.70	300 a 1000
<i>DMFC</i>	0.35 a 0.40	200 a 600
<i>AFC</i>	0.70 a 0.80	300 a 800
<i>MCFC</i>	0.60 a 0.80	200 a 600
<i>PAFC</i>	0.60 a 0.70	300 a 600
<i>SOFC</i>	0.70 a 0.80	300 a 1200
<i>PCFC</i>	0.50 a 0.60	200 a 600

**Tabla 3:** Valores típicos de tensión y Corriente para diversos tipos de Pilas de Combustible [49]

Si se observa la curva de polarización de una pila de combustible como la mostrada en la Figura 29, el punto de la línea en el que convergen la tensión de celda y su densidad de corriente se conoce como “Punto de Operación a Potencia Nominal”, de manera que la elección de este punto, dependiendo de las características del sistema que se esté diseñando, tienen una influencia directa en el comportamiento de la pila y de su rendimiento.



**Figura 29:** Representación del Punto de Operación a Potencia Nominal en dos curvas de polarización para Pilas de Combustible PEM. Adaptado de [41].

Si se selecciona una tensión reducida de celda a potencia nominal, el resultado es una elevada densidad de potencia a la salida y, consecuentemente, una reducción en el tamaño de la celda. Por citar algunos ejemplos, un apilamiento con una tensión de celda de 0.7 V requiere un 40% más de área activa que la misma pila operando con una tensión de celda de 0.6 V. Por otra parte, si se selecciona una tensión de celda de 0.8 V a potencia nominal, el resultado sería de más del doble de la superficie necesaria para generar la misma potencia que la pila de 0.7 V.

Sin embargo, el hecho de aumentar la tensión de la celda implica mejorar el rendimiento de la pila y, por lo tanto, reducir el consumo de combustible. Actualmente, la mayoría de los sistemas de generación electroquímica de potencia utilizan tensiones de celda que oscilan entre 0.6 y 0.7 V a potencia nominal.

Pero para lograr una completa optimización del rendimiento, lo recomendable es utilizar tensiones de unos 0.8 V por celda. Además, en aplicaciones en las que el consumo de combustible y el rendimiento son críticos (tales como en las misiones espaciales de la NASA, en las que los reactantes se encuentran a bordo), las tensiones de celda pueden incluso ser más elevadas. Para estos casos concretos, el tamaño extra de la pila se considera despreciable si se tiene en cuenta la cantidad de combustible y oxidante que se puede llegar a ahorrar [7].

Por lo tanto, visto todo lo anterior, para obtener la mejor tensión de celda para cada aplicación se deben optimizar factores tales como el precio de la electricidad generada, el tamaño del sistema y su peso. Además, también deben entrar en consideración parámetros como el coste final de la propia pila, el precio del combustible, vida media estimada, factor de carga del dispositivo, factor de capacidad y eficiencia.

### ***3.10. Amarre del Apilamiento***

Una vez que se tienen todos los elementos necesarios que componen un apilamiento, se plantea la incógnita de cómo juntar todos estos componentes para lograr construir una pila.

Los componentes individuales de una pila, esto es, MEA (electrodos catalizados y membrana polimérica), capas de apoyo, capas de difusión y placas bipolares, se deben unir de alguna manera con la suficiente fuerza de contacto para evitar que los gases reactantes se fuguen, así como para minimizar la resistencia entre las distintas capas.

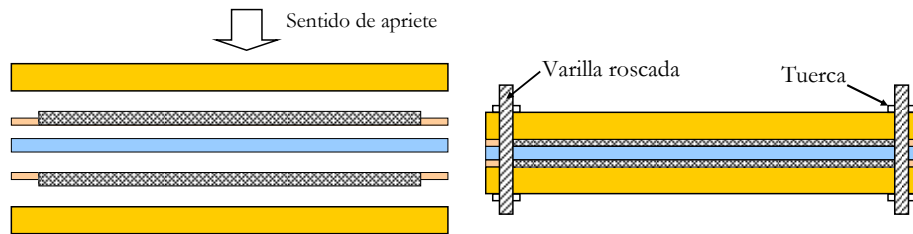
Esto se consigue generalmente mediante una configuración en “sándwich”, unidas entre sí mediante tornillería colocada en los extremos y, en ocasiones, en la parte central del apilamiento.

El apriete necesario para prevenir posibles fugas entre las diferentes capas, va a depender de los materiales de fabricación y del diseño; tanto unos como otros difieren ligeramente según el fabricante. Pero en cualquier caso, se puede hacer una estimación bastante aproximada de la fuerza de apriete necesaria, de acuerdo con la siguiente ecuación y en función de los parámetros de los que depende [41] :

$$T = \frac{FK_b D_b}{N_b} \quad [3-5]$$

Donde:

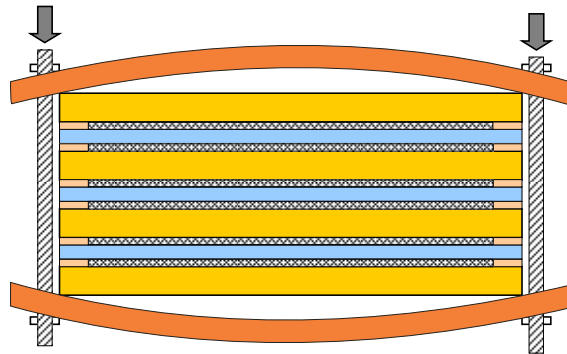
- T = Fuerza de apriete (N/m).
- F = Par de apriete del tornillo (N).
- $K_b$  es el Coeficiente de fricción (0.20 para tornillos secos y 0.17 para lubricados).
- $D_b$  es el Diámetro nominal del tornillo (m).
- $N_b$  es el Número de tornillos.



**Figura 30:** Esquema del amarre de un Apilamiento

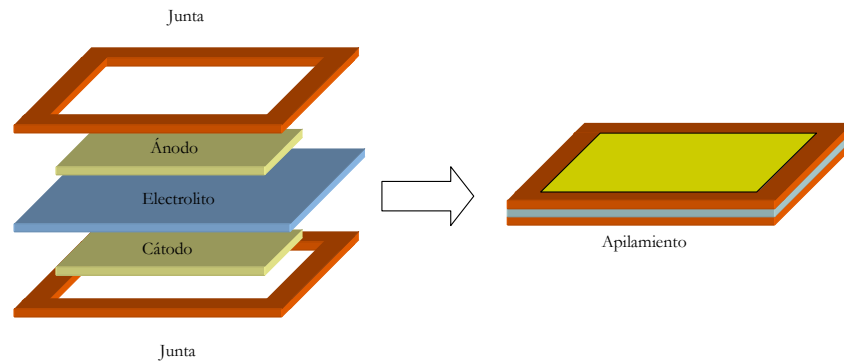
Un exceso de apriete del apilamiento puede ser tan perjudicial como un defecto; si se deja demasiado suelto, existe riesgo de fugas, y si esta demasiado apretado, pueden producirse problemas eléctricos. Además, si se llega al caso de deformar las capas de apoyo o las bipolares, no sólo se perderá sujeción, sino que en la curva de polarización del generador electroquímico aparecerán enormes pérdidas por transporte de masa [51]

Parte de las pérdidas resistivas de una pila de combustible, provienen del contacto entre las diferentes capas que la componen. Estas pérdidas se pueden determinar de manera experimental aplicando tensión al apilamiento y midiendo la caída que se produce; la resistencia eléctrica de todos los contactos entre las diferentes capas de la pila, son muy dependientes de la fuerza de apriete y, por lo tanto, determinan la magnitud de su resistencia eléctrica.



**Figura 31:** Esquema de deformación del apilamiento debido a un apriete excesivo

Para minimizar la resistencia eléctrica de contacto entre las distintas capas, se necesita aplicar una presión que oscila entre 1.5 y 2 MPa [41], aunque este hecho va a depender siempre del propio diseño, sobre todo si se cuidan aspectos tales como el grosor de la membrana polimérica, juntas y capas de difusión.



**Figura 32:** Ejemplo de método de sellado, que incorpora juntas estancas alrededor de los bordes de cada pila. Cuando se somete a presión, la junta crea un entorno impermeable antes las posibles fugas de gas que pudieran darse.



## Capítulo 4

---

# *Termodinámica de la Pila de Combustible*

### **4.1. Introducción a la Termodinámica**

Una pila PEM transforma la energía contenida en el interior de un combustible directamente en electricidad. La energía intrínseca total de un combustible (o de cualquier otra sustancia), se puede cuantificar mediante una propiedad conocida con el nombre de Energía Interna (U). Dicha energía está asociada a los movimientos e interacciones de las partículas de un compuesto, a escala molecular.

Como se verá en las siguientes secciones, para una Pila de Membrana de Intercambio de Protones, sólo una porción de la energía interna contenida en el hidrógeno puede ser convertida en electricidad. Los límites sobre estas conversiones de energía, quedan establecidos por la Primera y la Segunda Ley de la Termodinámica [50].

### **4.2. Primera Ley de la Termodinámica**

La Primera Ley de la Termodinámica también se conoce por el nombre de Ley de la Conservación de la Energía, y básicamente afirma que la energía es algo que ni se crea ni se destruye, sino que solo se transforma:

$$d(\text{Energía})_{\text{Univ}} = d(\text{Energía})_{\text{Sistema}} + d(\text{Energía})_{\text{Entorno}} = 0 \quad [4-1]$$

Existen dos formas de transferir energía desde un sistema cerrado hasta su entorno: mediante Calor (Q), o Trabajo (W), lo cual permite deducir, de forma general, la Primera Ley de la Termodinámica:

$$dU = dQ - dW \quad [4-2]$$

Esta ecuación establece que cualquier cambio que se produzca en la energía interna de un sistema cerrado (dU), debe ser igual al calor transferido por el sistema al entorno (dQ), menos el trabajo realizado por éste (dW); si se elige el sistema de referencia adecuado, todos los cambios energéticos del sistema, se manifiestan en cambios de energía interna.

Si se considera que el único trabajo realizado por el sistema es de tipo mecánico, entran en juego los términos de presión y volumen (expansión de un pistón dentro de un cilindro):

$$(dW)_{\text{Mecánico}} = pdV \quad [4-3]$$

Donde:

- P es la presión del sistema.
- dV es la variación de volumen del sistema.

Sin embargo, el único trabajo que realiza una pila de combustible es de tipo eléctrico. Pero por ahora se considerará simplemente el trabajo mecánico para reescribir la ecuación de la energía interna [50]:

$$d(U) = dQ - pdV \quad [4-4]$$

### 4.3. Segunda Ley de la Termodinámica

La Segunda Ley de la Termodinámica introduce al concepto de Entropía. Este término está determinado por el número de posibles Microestados que son accesibles al sistema, esto es, las diferentes formas que existen para configurar un sistema.

Se podría definir como la magnitud que mide la parte de la energía interna que no puede utilizarse para realizar un trabajo, o lo que es lo mismo, el grado de desorden que poseen las moléculas que integran un cuerpo, o bien el grado de irreversibilidad alcanzada después de finalizar un proceso que implique transformación de energía [7][50].

Para un sistema aislado, se representa mediante la siguiente ecuación:

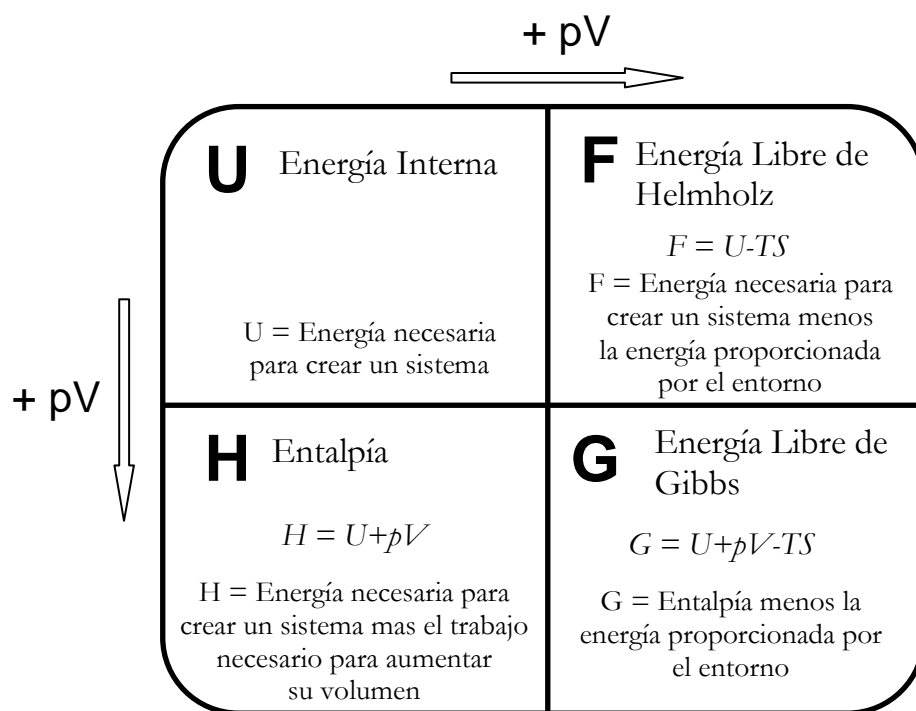
$$S = k \log \Omega \quad [4-5]$$

Donde:

- S es la entropía total del sistema.
- k es la constante de Boltzmann.
- $\Omega$  es número de estados posibles del sistema.

#### 4.4. Potenciales Termodinámicos

Basándose en las dos leyes de la termodinámica anteriores, se pueden escribir reglas que explican el modo en que la energía se puede transformar. A modo de cultura general, es interesante mencionar que estas reglas se suelen denominar “Potenciales Termodinámicos”, y la Energía Interna vista en el apartado anterior constituye un buen ejemplo.



**Figura 33:** Resumen de los cuatro potenciales termodinámicos (Adaptado de [7]).

En la figura puede observarse un resumen de los cuatro potenciales termodinámicos. Para el estudio de las pilas de combustible, el que tiene mas relevancia es la Energía Libre de Gibbs  $G$ , la cual representa el coste energético neto de un sistema creado a temperatura  $T$  y volumen  $V$  constantes, después de extraer la energía que requiere dicho sistema.

#### 4.5. Potencial de una Pila de Combustible

Llegados a este punto, queda claro que el mayor logro de una Pila de Combustible es el hecho de extraer la energía contenida en un combustible, y transformarla directamente en electricidad. Al mismo tiempo, sería lógico hacer preguntas referentes a la cantidad máxima de energía que se puede extraer de un combustible.

Para un proceso a presión constante, esta cantidad de energía va a depender de la entalpía de reacción del combustible utilizado.

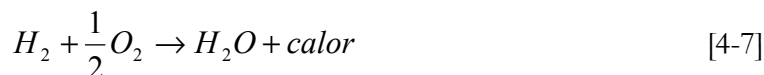
Si dicha entalpía se expresa en función de la Energía Interna antes mencionada, se obtiene la siguiente ecuación:

$$dH = TdS = dU + dW \quad [4-6]$$

De acuerdo con esta expresión, se puede deducir que el calor desarrollado en una reacción se debe a cambios en la energía interna del sistema, la cual se produce por cambios y reconfiguraciones de los distintos enlaces químicos que lo componen.

La reacción global de formación del agua es la misma que la reacción de combustión del hidrógeno y, como tal, se trata de una reacción fuertemente exotérmica, lo cual quiere decir que se libera energía en el proceso.

Como resultado, el agua contiene menor cantidad de energía interna que el hidrógeno y el oxígeno por separado [49].



El calor o entalpía de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactantes. De manera que si el calor de formación del agua es -286 kJ/mol, a 25°C, y los del hidrógeno y oxígeno son, por definición, iguales a 0, tenemos la siguiente expresión para la formación del agua:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} = -286 \text{ kJ/mol} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ/mol} \quad [4-8]$$

El signo negativo en el resultado de esta expresión, por convenio, significa que la reacción libera energía.

El cambio de entalpía asociado a una reacción de combustión, recibe el nombre de Calor de Combustión, aunque en el caso de la combustión del hidrógeno se denomina Poder Calorífico del Hidrógeno, “Hydrogen’s Heating Value”, en inglés.

Este Poder Calorífico representa la máxima cantidad de energía que se puede extraer de la combustión de 1 mol de hidrógeno. Además dependiendo de las condiciones en las que se de esta reacción, se podría hablar de Poder Calorífico Superior o Inferior del hidrógeno (Ver Anexo 1 “Eficiencia de la Pila de Combustible. El Ciclo de Carnot”).

El Poder Calorífico Superior (HHV de sus siglas en inglés), tiene un valor aproximado de -286 kJ/mol, mientras que el Inferior (LHV), es de aproximadamente -241 kJ/mol. La diferencia entre ambos se denomina calor de evaporación del agua (45 kJ/mol, a 25°C).

Para el caso de las Pilas de Combustible, se utiliza casi siempre el HHV para cálculos de eficiencia (Ver Anexo 1 “Eficiencia de la Pila de Combustible. El Ciclo de Carnot”), ya que se utiliza como medida de la energía entrante. En otras palabras, viene a ser la cantidad máxima de energía que se puede extraer del hidrógeno.

De acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica, en toda reacción química se produce cierta cantidad de entropía, lo que provoca que una parte del HHV del hidrógeno no se pueda transformar en electricidad.

La porción de energía contenida en un combustible que se puede transformar en electricidad, viene determinada por la ecuación de la Energía Libre e Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [4-9]$$

En otras palabras, se puede decir que en los procesos de conversión de energía, siempre existen ciertas pérdidas irreversibles debido a la entropía ( $\Delta S$ ).

Además de determinar la cantidad de trabajo útil que se puede extraer en una reacción, la Energía Libre de Gibbs permite también determinar la espontaneidad de dicho proceso. Obviamente, si  $\Delta G$  es cero, no se puede extraer trabajo; si esta variación de energía se hace positiva, se debe invertir energía en el proceso; y si es negativo, se puede hablar de una reacción energéticamente favorable.

Sin embargo, muchas reacciones que se consideran espontáneas no se producen inmediatamente debido a ciertas barreras energéticas que hay que superar. Por este motivo, la cantidad de electricidad que se puede obtener de una Pila de Combustible está limitado por ciertos fenómenos, que se estudiarán en el siguiente apartado. Dichos fenómenos reciben el nombre de Polarizaciones.

Del mismo modo que la ecuación de la entalpía representa la diferencia entre los calores de formación de reactivos y productos, en la combustión del hidrógeno,  $\Delta S$  representa la diferencia de entropía entre los productos y los reactantes:

$$\Delta S = (S_f)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{O_2} \quad [4-10]$$

En la Tabla 4 se muestran los valores que toman la entalpía y la entropía de los productos y reactivos que intervienen en una Pila PEM [41]:

	Hf (kJ/mol)	Sf (kJ/mol)
Hidrógeno $H_2$	0	0.13066
Oxígeno $O_2$	0	0.20517
Agua líquida $H_2O$ (HHV)	-286.02	0.06996
Agua vapor $H_2O$ (LHV)	-241.98	0.18884

**Tabla 4:** Tabla resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno.

A partir de la ecuación de la Energía Libre de Gibbs, se puede deducir la cantidad de energía con la que se puede contar para obtener electricidad de un generador electroquímico de potencia:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= \left( H_{H_2O(l)} - \left( H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} \right) \right) - T \cdot \left( S_{H_2O(l)} - \left( S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2} \right) \right) \\ \Delta G &= \left( -286.02 \text{ kJ/mol} - (0 - 0) \right) - 298.15 \cdot \left( 0.06996 - \left( 0.13066 + \frac{1}{2} 0.20517 \right) \right) \\ \Delta G &= -237.34 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad [4-11]$$

Por lo tanto, de los 286.02 kJ/mol de energía disponible, y a 25 °C, solo 237.34 kJ/mol se pueden aprovechar para obtener electricidad, mientras que los restantes 48.68 kJ/mol se transforman en calor.

En general, el trabajo eléctrico puede definirse como el producto de la carga por el potencial:

$$W_{el} = qE \quad [4-12]$$

Donde:

- $W_{el}$  es el trabajo eléctrico (J/mol).
- $q$  es la carga eléctrica (C/mol).
- $E$  es el potencial eléctrico (V).

Para una pila PEM, la cantidad total de carga eléctrica transferida por mol de hidrógeno consumido, viene determinada por la siguiente relación:

$$q = nN_{Avg}q_{el} \quad [4-13]$$

Donde:

- $n$  representa el número de electrones por cada molécula de hidrógeno.
- $N_{avg}$  es el número de Avogadro. ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol).
- $q_{el}$  es la carga de un electrón ( $1.3052 \times 10^{-19}$  C/electrón).

Cuando se estudian las pilas de combustible, o cualquier dispositivo que implique un proceso electroquímico, es frecuente encontrar la expresión  $nF$ . Dicha expresión hace de puente entre todo aquello directamente relacionado con la termodinámica y la electricidad. De hecho, la expresión  $nF$  representa uno de los aspectos más fundamentales de la electroquímica, esto es, la cantidad de electrones transferidos en forma de corriente eléctrica que circula entre las especies químicas reaccionantes.

En toda reacción electroquímica existe una relación entre la cantidad de las especies químicas que reaccionan, y los electrones que se transfieren [24].

De este modo, en una pila PEM se transfieren dos electrones por cada mol de hidrógeno que reacciona, de tal manera que  $n=2$  para la ecuación de la carga eléctrica transferida.

Para transformar esta cantidad molar en carga eléctrica, se debe multiplicar “ $n$ ” por el número de Avogadro  $N_{avg}$ :

$$q = nN_{Avg}q_{el} = nF \quad [4-14]$$

El término “ $F$ ” se conoce como Constante de Faraday, que toma el valor  $F=96400$  C/mol. El hecho de que la constante de Faraday sea un número tan grande, supone que se

puede obtener una cantidad relativamente elevada de electricidad a partir de una pequeña reacción química, lo que convierte a las pilas de combustible en dispositivos tecnológicamente factibles [50].

Por lo tanto, la expresión del trabajo eléctrico queda como sigue:

$$W_{el} = nFE \quad [4-15]$$

De acuerdo con lo visto hasta ahora, se sabe que la máxima cantidad de energía eléctrica que se puede obtener de una pila de combustible viene dada por la ecuación de la Energía Libre de Gibbs:

$$W_{el} = -\Delta G \quad [4-16]$$

El potencial eléctrico de una pila de combustible es:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.04 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96400 \text{ C/mol}} = 1.229 \text{ V} \quad [4-17]$$

#### ***4.6. Efectos de la Presión, Concentración y Temperatura***

En la sección anterior se ha visto como los cambios en la Energía Libre de Gibbs están afectados por la temperatura. Del mismo modo, estos cambios se ven afectados por variaciones de presión y concentración de los reactantes.

Si se observa la ecuación del potencial de una pila de combustible, se puede deducir que un aumento de la temperatura resulta en una disminución de la tensión del dispositivo:

$$E = -\left( \frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) \quad [4-18]$$

Por otra parte, tanto la entalpía como la entropía están en función de la temperatura, y en esta dependencia interviene un término denominado Calor Específico ( $c_p$ ), que es diferente para cada temperatura [41][43].

Sin embargo, para temperaturas en torno a 100 °C, los cambios en  $c_p$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son insignificantes. Por lo tanto, para el rango de temperaturas en los que trabajan las pilas PEM, estas variaciones se pueden despreciar.

Cuando se trabaja en condiciones distintas de la estándar, existe una ecuación que permite calcular el potencial teórico  $E_t$  para una reacción electroquímica. Dicha expresión recibe el nombre de Ecuación de Nernst:

$$E_t = E - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right] \quad [4-19]$$

Donde:

- E es el potencial máximo de la pila (V).
- “a” representa la actividad de cada una de las especies que intervienen en la reacción

Para el caso de los gases ideales, la actividad “a” se puede expresar como una relación entre la presión parcial de cada elemento, y la presión atmosférica de referencia (0.1 MPa). Es decir, se puede expresar la Ecuación de Nernst en función de las presiones parciales de cada uno de los gases que intervienen en la reacción electroquímica de la pila de combustible:

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0} \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0} \quad [4-20]$$

$$E_t = E + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{1/2}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}} \right) \quad [4-21]$$

$$E_t = E + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad [4-22]$$

En una mezcla de gases, la presión total del sistema es igual a la suma de las presiones parciales de dicha mezcla. Si se tiene aire atmosférico a una presión de 0.1 MPa, las presiones parciales de los distintos gases que lo componen son las siguientes [24]:

Gas	Presión Parcial (MPa)
Nitrógeno	0.07809 MPa
Oxígeno	0.02095 MPa
Argón	0.00093 MPa
Otros (Incluido CO <sub>2</sub> )	0.00003 MPa
Total	0.10000 MPa

**Tabla 5:** Tabla de la presiones parciales del aire a una presión de 0.1 MPa.



Es importante el hecho de que todas las ecuaciones vistas en este apartado, son válidas solo para productos y reactantes en forma gaseosa. Si se produce agua líquida a la salida, ocurre que  $P_{H_2O}=1$ . De acuerdo con la ecuación anterior, un aumento de la presión de los elementos que intervienen en la reacción aumentará el potencial de la pila. Además, si se utiliza aire atmosférico en vez de oxígeno puro en el cátodo, su presión parcial será proporcional a su concentración y el potencial de la pila se hará menor (Ver tabla 5).

Sin embargo, si se desprecian las variaciones de entalpía y entropía anteriormente descritas, el error cometido por debajo de 100 °C es ínfimo. De este modo, la ecuación del potencial de una pila PEM toma la siguiente forma [41]:

$$E_{t,p} = 1.482 - 0.000845 \cdot T + 0.0000431 \cdot \ln\left(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}\right) \quad [4-23]$$



## *Capítulo 5*

---

# *Electricidad de la Pila de Combustible*

### **5.1. Introducción**

Se ha visto en el apartado anterior que el valor teórico de una pila de combustible, a circuito abierto, viene determinado por la siguiente ecuación:

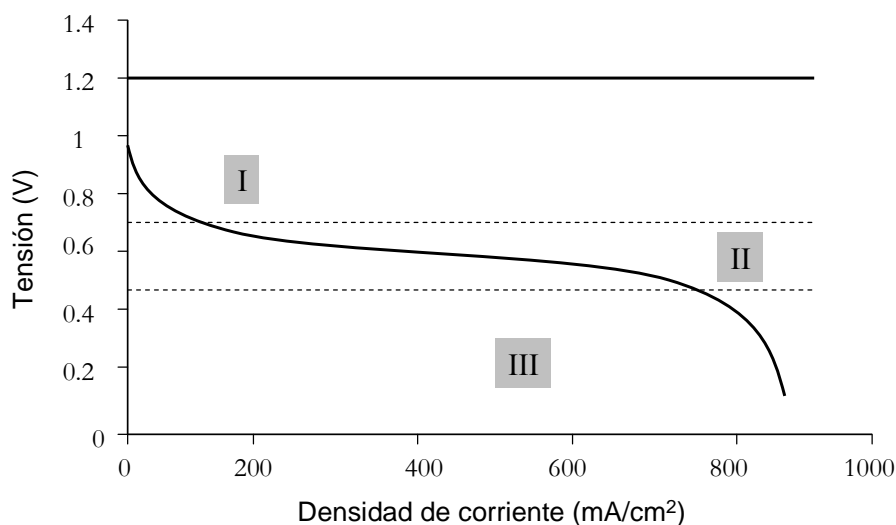
$$E = \frac{\Delta G}{2F} \quad [5-1]$$

Según lo visto hasta ahora, una pila PEM operando por debajo de 100 °C funciona a una tensión de 1.2 V aproximadamente. Sin embargo, cuando se construye y se pone en funcionamiento el dispositivo, se observa que la tensión obtenida es menor que ésta, incluso a veces considerablemente menor.

La gráfica de la página siguiente (Figura 34), muestra el comportamiento de una pila PEM operando a 40°C a presión atmosférica. Este tipo de gráficas reciben el nombre de Curvas de Polarización, y aunque todas siguen un mismo patrón, son diferentes para cada pila.

Los puntos clave que describen este comportamiento son los siguientes:

1. A circuito abierto, la tensión es menor que la esperada teóricamente.
2. Se produce una rápida caída de tensión al comienzo de su funcionamiento.
3. Una vez estabilizada, la tensión va cayendo lentamente y de forma lineal.
4. Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae abruptamente.



**Figura 34:** Curva de Polarización de una pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas directamente relacionadas con los puntos anteriores [52]:

- Región I: la tensión a circuito abierto es menor que la ideal, y se produce además una caída brusca de la tensión en cuanto empieza a suministrarse corriente. Este comportamiento es típico de las pilas de baja temperatura PEM, siendo este descenso mucho menos pronunciado en las pilas de alta temperatura. Tal y como se explicará a continuación, los aspectos que determinan la forma de esta región son las pérdidas por activación y un fenómeno denominado Crossover, explicado este último en la sección 5.3.2 “Pérdidas por efecto Crossover”.
- Región II: la caída de tensión se puede considerar lineal, lo que sugiere que predominan las pérdidas resistivas u óhmicas.
- Región III: aquí se observa como se produce un nuevo descenso brusco de la tensión, debido fundamentalmente a pérdidas por el transporte de masas.

Por lo tanto, queda claro que en condiciones reales intervienen factores que no se han tenido en cuenta en el análisis inicial, y que influyen de manera notable en la tensión de salida de las pilas de combustible.

Estos factores son básicamente pérdidas que suelen denominarse polarizaciones o sobretensiones, y son fundamentalmente tres:

- Polarización de Activación ( $\eta_{act}$ )
- Polarización Óhmica o resistiva ( $\eta_{ohm}$ )
- Polarización de Concentración o Transporte de Masa ( $\eta_{con}$ ).

La explicación del fundamento de estas polarizaciones se detallará mas adelante, dentro de este mismo capítulo.

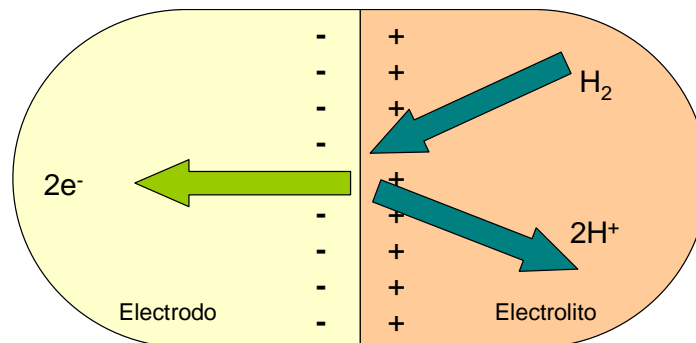
## 5.2. Cinética Electroquímica

Toda reacción electroquímica implica transferencia de carga (electrones), entre un electrodo y una especie química; de hecho, este es el fenómeno que diferencia las reacciones electroquímicas de las reacciones químicas ordinarias, ya que en éstas últimas se produce transferencia de carga directamente entre dos especies químicas, sin liberación de electrones.

La propia existencia de electrones libres en la transferencia de carga, implica que los procesos electroquímicos sean necesariamente heterogéneos. Así por ejemplo, la disociación del hidrógeno solo puede producirse entre un electrodo y un electrolito, y se expresa mediante la siguiente ecuación:



Es decir, el gas hidrógeno y los protones no pueden existir como tales dentro del propio electrodo, así como los electrones libres no pueden existir dentro del electrolito. Sin embargo, la reacción entre el gas hidrógeno, protones y electrones, puede llevarse a cabo en la zona donde intersectan electrodo y electrolito.



**Figura 35:** Esquema que muestra la heterogeneidad de las reacciones electroquímicas. La reacción solo puede tener lugar en la interfase situada entre el electrolito y el electrodo.

Debido a que los electrones se generan o se consumen dentro de una reacción electroquímica, la corriente que se genera viene a ser una medida directa de la velocidad a la que se produce dicha reacción. Está determinada, además, por una barrera energética que la carga debe superar en su movimiento entre el electrodo y el electrolito.

Como ya es sabido, la corriente se mide en Amperios; y el Amperio se define como un Culombio por segundo. De acuerdo con la Ley de Faraday [49]:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad [5-3]$$

Donde:

- Q es la carga del electrón (C).
- t es la unidad de tiempo (s).

Si la reacción electroquímica implica la transferencia de “n” electrones por unidad de tiempo, entonces se verifica la siguiente ecuación:

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad [5-4]$$

Donde:

- $\frac{dN}{dt}$  es la velocidad de la reacción electroquímica (mol/s).
- F es la constante de Faraday (96400 C/mol), necesaria para transformar un mol de electrones en una carga, en Culombios.

Integrando la ecuación de la corriente, se obtiene otra relación que establece que la cantidad de electricidad producida, medida en función de una carga Q en culombios, es proporcional al número de moles de material procesado en la reacción correspondiente.

$$\int_0^t i dt = Q = nFN \quad [5-5]$$

Por otra parte y debido a que los procesos electroquímicos se producen en la superficie de un electrodo, es costumbre utilizar densidades de corriente en lugar de simples corrientes en el estudio de las pilas de combustible. De este modo, la expresión de la corriente según la ley de Faraday quedaría del siguiente modo:

$$i = nFj \quad [5-6]$$

Donde:

- nF es la carga eléctrica transferida (C/mol).
- j es el flujo de reactante por unidad de área (mol/s.cm<sup>2</sup>).

Llegados a este punto, se podría pensar en la posibilidad de medir la corriente de una pila de combustible mediante un amperímetro externo a ella y, de este modo, deducir la velocidad a la que se consumen los distintos reactivos. Sin embargo, lo que en realidad se estaría midiendo no es otra cosa que la corriente neta, es decir, la diferencia entre las corrientes inversa y directa del electrodo [41][49].

Para entender el significado de estos dos últimos términos, hay que centrarse en los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en la pila PEM.

Si se considera la reacción que tiene lugar en el cátodo de una pila PEM, se puede observar lo siguiente:



Con una densidad de corriente cero, se podría pensar que no se está produciendo ningún tipo de actividad en el electrodo. Esto no es del todo cierto, ya que la reacción sí se está produciendo. Lo que ocurre es que la reacción inversa a la mostrada también se está llevando a cabo al mismo tiempo y a la misma velocidad, pero en sentido inverso. Por lo tanto, existe un equilibrio que se expresa del siguiente modo:



Por lo tanto, existe un continuo ir y venir de los electrones desde y hasta el electrodo. Esta densidad neta de corriente  $i$  se denomina también Corriente de Intercambio.

El consumo de las especies reactantes es proporcional a su concentración en la superficie del electrodo. Así, para la reacción catódica se obtiene que el flujo directo es:

$$j_d = k_d C_{ox} \quad [5-9]$$

Donde:

- $k_d$  es el coeficiente de reacción directa (reducción).
- $C_{ox}$  es la concentración superficial de las especies reactantes.

Del mismo modo que para la reacción de reducción, se obtiene la expresión del flujo para la reacción anódica:

$$j_i = k_i C_{Rd} \quad [5-10]$$

Donde:

- $k_i$  es el coeficiente de reacción inversa (oxidación).
- $C_{Rd}$  es la concentración superficial de las especies reactantes.

Cada una de estas dos reacciones genera o consume electrones, de tal manera que la corriente neta generada es la diferencia entre este consumo y esta generación.

$$i = nF(k_d C_{Ox} - k_i C_{Rd}) \quad [5-11]$$

De acuerdo con lo explicado anteriormente en la ecuación de equilibrio de electrodo, la corriente neta resultante es igual a cero, debido a que las dos reacciones se producen simultáneamente en ambas direcciones y a la misma velocidad. El resultado de esta ecuación se conoce con el nombre de Densidad de Corriente de Intercambio, y viene a ser la velocidad a la que ambas reacciones llegan al equilibrio [41][50].

Una vez explicado el significado del equilibrio electroquímico, conviene recordar lo mencionado en la introducción de este Proyecto de Fin de Carrera.

De acuerdo con la Teoría de los Estados de Transición, toda reacción química debe superar una barrera energética para poder llevarse a buen término. Dicha barrera va a

depender de la diferencia entre la Energía Libre de Gibbs de las especies que intervengan [24].

Esta barrera energética está directamente relacionada con los coeficientes de reacción de los electrodos de la pila PEM, tanto el Coeficiente de Reacción Inversa  $k_i$ , como el Coeficiente de Reacción Directa  $k_d$ .

Cada uno de ellos se puede calcular en función de la Energía Libre de Gibbs para cada uno de los electrodos mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad [5-12]$$

Donde:

- $k_B$  es la Constante de Boltzmann ( $1.38049 \times 10^{-23}$  J/K).
- $h$  es la Constante de Plank ( $6.621 \times 10^{-34}$  Js).
- $\Delta G$  es la Energía Libre de Activación (kJ/mol).

La deducción de las ecuaciones que regulan estos procesos de corrientes directas e inversas puede llegar a ser verdaderamente complicada, y sobrepasa con creces el nivel y los objetivos de este Proyecto de Fin de Carrera. Pero lo que sí cabe mencionar es que la relación final existente entre la densidad de corriente y el potencial de la pila, se representa mediante una expresión conocida como Ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd} F(E - E_r)}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} F(E - E_r)}{RT}\right] \right\} \quad [5-13]$$

La ecuación anterior está considerada como la piedra angular de la cinética electroquímica y, básicamente, establece que la corriente eléctrica producida en una reacción electroquímica aumenta exponencialmente con la tensión de activación.

En la Ecuación de Butler-Volmer, intervienen factores tales como  $E_r$ , que es el potencial reversible o de equilibrio y que, por definición, toma el valor 0V en el ánodo de la pila de combustible, y 1.229V en el cátodo. La diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial reversible recibe el nombre de sobrepotencial, que es precisamente el término responsable de la generación de electricidad.

Por otra parte, el término  $\alpha$  se denomina coeficiente de transferencia de carga, que representa la proporción de la energía eléctrica aplicada que se aprovecha para cambiar la velocidad de una reacción electroquímica [41].

Sin embargo, en la literatura referente a las reacciones de transferencia de carga, existe cierta confusión entre este coeficiente y otro término conocido como factor de simetría  $\beta$ .

Este factor de simetría es apropiado para reacciones simples en las que interviene un solo electrón ( $n=1$ ), y su valor teórico oscila entre 0 y 1, aunque para las reacciones en superficies metálicas suele tomar el valor 0.5 [41].

Sin embargo, las reacciones que tienen lugar en una pila de combustible (reducción del oxígeno y oxidación del hidrógeno), implican más de un paso y más de un solo electrón.



Para este caso, y en funcionamiento estable, la velocidad de todos los pasos que tienen lugar en las reacciones electroquímicas debe ser la misma, y queda determinada por el ritmo que marca la reacción mas lenta. Por lo tanto, en las pilas de combustible se utiliza siempre el término  $\alpha$  como coeficiente de transferencia de carga, y su valor va a depender del tipo de reacción que tenga lugar en cada electrodo y de su energía de activación.

De acuerdo con lo mencionado hasta ahora, la relación entre los coeficientes de transferencia de carga del ánodo ( $\alpha_{ox}$ ) y del cátodo ( $\alpha_{rd}$ ) es la siguiente:

$$\alpha_{rd} - \alpha_{ox} = \frac{n}{\nu} \quad [5-14]$$

Donde “n” representa el número total de electrones que intervienen en la reacción, y  $\nu$  el número estequiométrico necesario para que se produzca la reacción.

En cualquier caso, para la mayoría de las reacciones electroquímicas resultan mas que aceptable los valores de  $\alpha$  comprendidos entre 0.2 y 0.5 [24].

Llegados a este punto, es conveniente recalcar el concepto y la importancia de la densidad de corriente de intercambio, es decir, la interpretación de la velocidad a la que las reacciones de oxidación y de reducción llegan al equilibrio.

A partir de la Ecuación de Butler-Volmer, se puede obtener una expresión de la densidad de corriente de intercambio dependiente de la temperatura y de la presión de los reactantes, factores que, por otra parte, afectan al funcionamiento del generador electroquímico. Dicha expresión estará también en función de la cantidad de catalizador que interviene en las reacciones, y de la superficie total de contacto con los reactantes:

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left( \frac{P_r}{P_r^{ref}} \right)^\gamma \exp \left[ -\frac{E_c}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad [5-15]$$

Donde:

- $i_0^{ref}$  es la densidad de corriente de referencia (a presión y temperatura de referencia), por unidad superficial de catalizador, (A/cm<sup>2</sup> de Pt).
- $a_c$  es la superficie específica del catalizador (cm<sup>2</sup>).
- $L_c$  es la cantidad total de catalizador, (mgPt/cm<sup>2</sup>).
- $P_r$  es la presión parcial de los reactantes, (kPa).
- $P_r^{ref}$  es la presión de referencia, (kPa).
- $\gamma$  es el coeficiente de presión (de 0.5 a 1).
- $E_c$  es la energía de activación (66 kJ/mol para la reducción del oxígeno en Platino).
- $R$  es la constante de gases (8.314 J/mol/K).
- $T$  es la temperatura, (K).
- $T_{ref}$  es la temperatura de referencia (298.15 K).

En definitiva, se puede concluir que la densidad de corriente de intercambio es una medida de la disponibilidad de un electrodo para que se produzca la reacción electroquímica. Si esta corriente es elevada, la superficie del electrodo es mas activa [41][50].

De hecho, en una pila de combustible PEM, la densidad de corriente de intercambio es mucho mas elevada en el ánodo que en el cátodo; cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio, menor es la barrera energética que los electrones tienen que superar para desplazarse entre ambos electrodos.

En otras palabras, cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio, mayor potencia se podrá generar .

### ***5.3. Polarizaciones***

Se ha explicado al principio de este capítulo las consecuencias de una serie de fenómenos llamados polarizaciones.

Si se alimenta una pila de combustible con gases reactantes y el circuito eléctrico externo esta abierto, no se observa la circulación de corriente eléctrica. Se podría pensar que, a circuito abierto, la tensión entre ambos bornes del dispositivo es igual a teórica esperada, y sin embargo, lo que en realidad se obtiene es una tensión considerablemente mas pequeña que la deducida en el apartado de termodinámica, lo cual sugiere que existen ciertas pérdidas que afectan al funcionamiento del dispositivo, incluso cuando no circula corriente a través de la carga.

Es mas, aunque el circuito eléctrico externo se encuentre abierto, o aunque no exista ninguna carga eléctrica conectada, puede observarse un consumo muy ligero de gases reactantes que, aunque casi despreciable, sigue siendo un consumo.

Este fenómeno recibe el nombre de Crossover, y se podría compara al ralentí del motor de un coche, ya que se consume combustible, pero no se aprovecha para realizar ningún tipo de trabajo.

Cuando se cierra el circuito eléctrico externo (usando una resistencia, por ejemplo), el potencial obtenido varía de una forma determinada, en función de la potencia que se demande del dispositivo y de la corriente generada por éste.

Aunque desde el punto de vista de la ingeniería mecánica o eléctrica es preferible utilizar el término Pérdidas de Tensión, en electroquímica suelen utilizarse las expresiones Sobre potencial o Polarizaciones. Aunque todos tienen el mismo significado físico (diferencia entre potencial de electrodo y potencial de equilibrio), desde el punto de vista de la ingeniería electroquímica, esta diferencia es la que desencadena la propia reacción, mientras que desde el punto de vista de la ingeniería eléctrica, simplemente significan pérdidas de tensión y de potencia.

#### ***5.3.1. Polarización de Activación***

De acuerdo con lo visto en la Ecuación de Butler-Volmer, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia de tensión desde el equilibrio. Esta diferencia es la polarización de activación que esta directamente relacionada

con la lentitud de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos, ligada, a su vez, con la barrera de potencial que tienen que superar todas las reacciones químicas para iniciarse. Cuanto mayor sea la densidad de corriente, menores serán las pérdidas por activación.

Estas pérdidas se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de la pila, pero la reducción del oxígeno requiere superar unas barreras energéticas más elevadas y, por lo tanto, se trata de una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno.

Dicho de otro modo, la densidad de corriente de intercambio en el ánodo es mucho mas elevada que en el cátodo, lo cual provoca que la reacción de reducción del oxígeno sea la única que se considere para calcular la polarización de activación.

Además, por definición en electroquímica, el potencial reversible para la reacción de oxidación del hidrógeno es cero para cualquier temperatura, y por ello se utiliza este elemento como electrodo de referencia.

Teniendo en cuenta que las pérdidas se definen como la desviación del potencial de celda  $E_{cell}$  respecto del potencial teórico  $E_r$ , la tensión de polarización de activación para el cátodo  $\Delta V_{act,c}$  queda como sigue:

$$\Delta V_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad [5.16]$$

Donde:

- $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia, que básicamente determina la cantidad de electricidad empleada en cambiar la velocidad de una reacción.
- $i_{0,c}$  es la densidad de corriente de intercambio, que representa la máxima cantidad de corriente que se puede extraer de la pila sin apreciar caída de tensión. Físicamente coincide con la corriente que se establece una vez que se alcanza el equilibrio químico.
- $i$  es la densidad de corriente demandada por la carga.

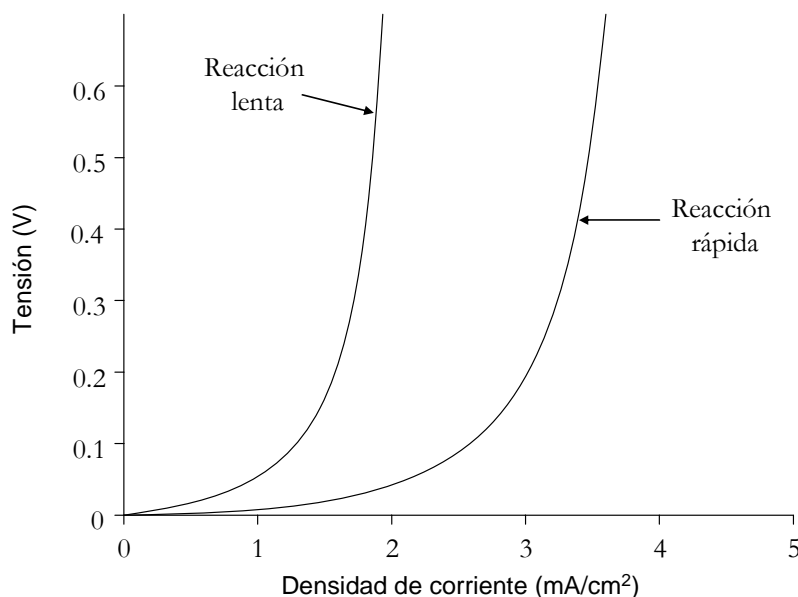
De acuerdo con lo dicho anteriormente sobre la relación entre el potencial teórico y el de celda, y a sabiendas de que solo se considera la polarización en el cátodo, la expresión final para la polarización de Activación queda como sigue:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad [5.17]$$

La expresión anterior es consecuencia directa de la que se conoce como Ecuación de Tafel, el cual, en 1905 y tras una serie de resultados experimentales, llegó a la conclusión de que las sobre tensiones en la superficie de un electrodo siguen un patrón general en numerosas reacciones electroquímicas.

Si se representa el logaritmo de la densidad de corriente frente a la caída de tensión, se obtiene el llamado Diagrama de Tafel, a partir del cual se pueden obtener los valores de  $i_0$  y de  $\alpha$ .

Coincidiendo con lo dicho hasta ahora y a la vista de la Figura 36, resulta mas claro que para minimizar las caídas de tensión en la pila de combustible, es necesario disponer de un valor  $i_0$  lo más alto posible.



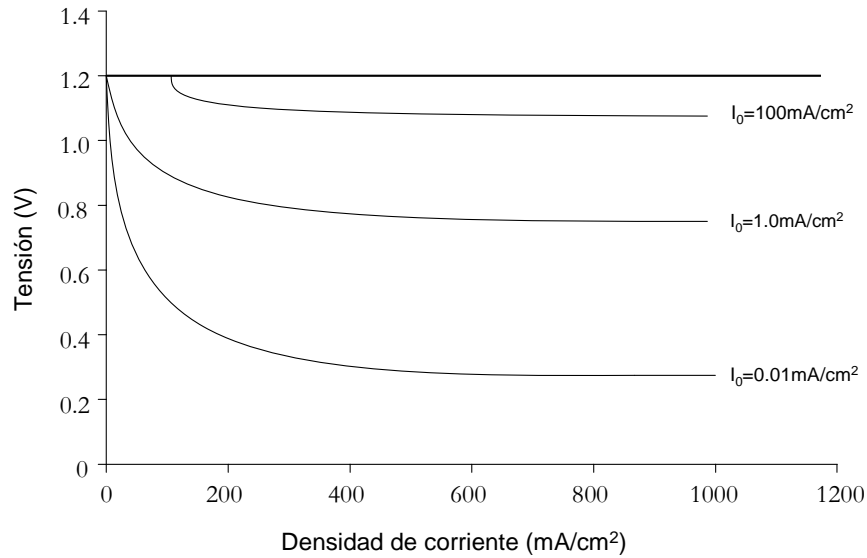
**Figura 36:** Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica lenta y otra rápida (Adaptado de [24]).

Para llegar a este objetivo, se pueden seguir algunas de las siguientes estrategias para minimizar las pérdidas de activación [41]:

- Aumentar la temperatura de operación de la pila. De este modo, se aumenta la energía total disponible en el sistema. Sin embargo, tiene el problema de favorecer la disminución de concentración de agua en la membrana de intercambio de protones, lo que provoca que la conductividad iónica de este material caiga bruscamente.
- Emplear catalizadores más eficaces y finamente distribuidos.
- Aumentar el área efectiva de contacto de los electrodos.
- Aumentar la concentración de los reactivos.
- Aumentar la presión de operación, para un mejor aprovechamiento de las posiciones catalíticas disponibles.

La importancia del término  $i_0$  se puede observar claramente en la gráfica de la Figura 37. De acuerdo con la Ecuación de Tafel el aumento de la densidad de corriente demandada hace que disminuya la tensión de la pila. Cuanto menor sea el valor de  $i_0$ , mayor será esta caída de tensión.

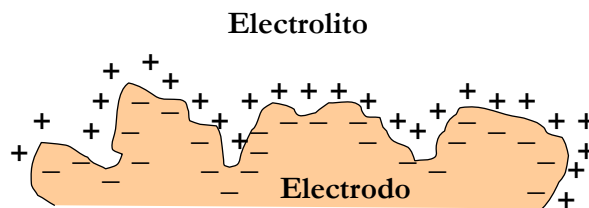
En la grafica de la Figura 37 se observa este fenómeno para varios valores de densidad de corriente de intercambio; y es interesante destacar que cuando  $i_0$  toma el valor de 100 mA/cm², la tensión no comienza a caer hasta que la densidad de corriente demandada  $i_0$  alcance este valor.



**Figura 37:** Gráfica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente, asumiendo solamente pérdidas por activación en los electrodos, para tres valores distintos de Densidad de Corriente de Intercambio  $i_0$ . (Adaptado de [24]).

Adicionalmente, entra en juego un fenómeno denominado Doble Capa de Carga, el cual afecta al comportamiento dinámico de las pilas PEM.

Se trata de un hecho que se produce en la interfase existente entre el electrodo y el electrolito, y se debe a dos efectos: la difusión (al igual que ocurre en la unión p-n de los semiconductores), y a las reacciones entre los electrones y los iones del electrolito. De este modo, se produce una acumulación de cargas que conlleva una diferencia de potencial, contribuyendo así a las pérdidas de activación.



**Figura 38:** Esquema de la Doble Capa de Carga en el ánodo de una Pila de Membrana de Intercambio de Protones (PEM).

La figura recuerda a la estructura básica de un condensador, y efectivamente este efecto es el responsable del carácter capacitivo de la pila de combustible. Se trata de algo positivo, ya que supone la amortiguación de las variaciones de tensión ante cambios bruscos en la cantidad de corriente demandada [24].

Por lo tanto, para modelar eléctricamente este hecho, se puede colocar un condensador en paralelo con una resistencia. La capacidad de almacenamiento de un condensador se expresa mediante la siguiente ecuación:

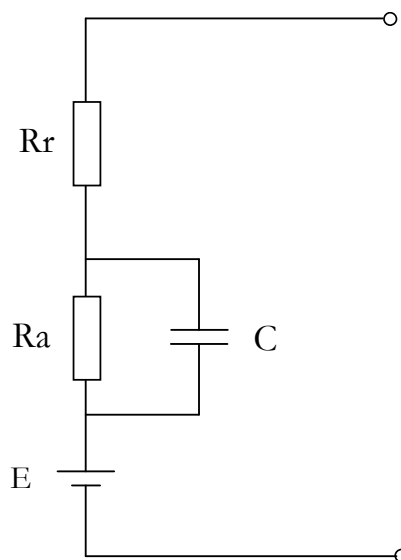
$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad [5-18]$$

Donde:

- $\epsilon$  es la permisividad eléctrica.
- $A$  es la superficie.
- $d$  es la distancia de separación de las placas.

En el caso de las pilas de combustible, la superficie  $A$  es la de los electrodos, que es mucho mayor que la indicada por sus dimensiones (debido a su rugosidad). Del mismo modo, la separación  $d$  es muy pequeña, del orden de unos pocos nanómetros, con lo que la capacidad de la pila puede ser elevada, en términos de circuitos eléctricos.

La conexión existente entre el condensador, la carga almacenada en él y la tensión de activación resultante, generan un circuito equivalente para la pila de combustible representado en la Figura 39:



**Figura 39:** Esquema del circuito eléctrico equivalente de una pila PEM.

Aunque se verá en el siguiente apartado, se puede decir que la resistencia  $R_r$  modela las pérdidas resistivas. Un cambio de corriente provoca una caída de tensión inmediata en esta resistencia. La resistencia  $R_a$  modela la tensión de activación, y el condensador suaviza los picos que se puedan producir.

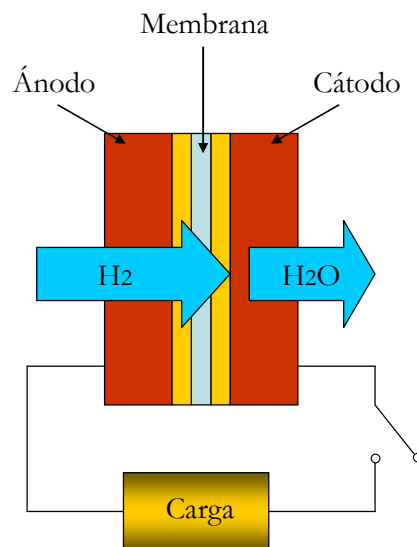
### 5.3.2. Pérdidas por Efecto Crossover

Aunque la membrana polimérica que actúa como electrolito no es conductora de la electricidad, y es prácticamente impermeable a los gases reactantes, siempre ocurre que cierta cantidad de hidrógeno atraviesa el Nafión hasta llegar al cátodo de la pila; del mismo modo, los electrones también pueden desplazarse a través de la membrana polimérica.

Por lo tanto, y dado que cada molécula de hidrógeno contiene dos electrones, este efecto crossover y las corrientes internas de la pila de combustible son considerados fenómenos equivalentes. Cada molécula de hidrógeno que atraviesa el electrolito y que reacciona con el oxígeno en el cátodo, supone dos electrones menos en la generación de corriente eléctrica que atraviesa el circuito externo.

En un principio, esta pérdida de electrones se puede considerar insignificante mientras la pila de combustible esta generando potencia, ya que la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana polimérica es varios órdenes de magnitud inferior al consumo como tal.

Sin embargo, cuando el circuito eléctrico esta abierto, o cuando la demanda de corriente es muy pequeña, estas pérdidas pueden resultar bastante perjudiciales.



**Figura 40:** Esquema de funcionamiento del efecto Crossover. Las moléculas de hidrógeno pueden atravesar la membrana polimérica aún cuando el circuito externo se encuentre abierto.

La corriente eléctrica total es la suma de la corriente externa (útil), y de la corriente interna debida al efecto crossover.

$$I = I_{ext} + I_{loss} \quad [5-19]$$

Si se divide la corriente total entre el área efectiva del electrodo, se obtiene la densidad de corriente en A/cm<sup>2</sup>:

$$i = \frac{I}{A} = i_{ext} + i_{loss} \quad [5-20]$$

Si estas pérdidas se añaden a la ecuación que expresa la tensión de salida de la pila de combustible, incluyendo las pérdidas por activación, se obtiene la siguiente expresión:

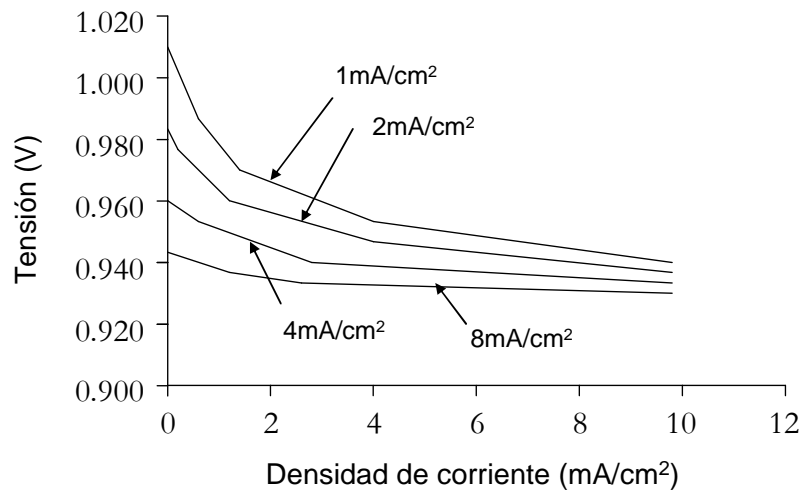
$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_0} \right) \quad [5-21]$$

Por lo tanto, y a la vista de la ecuación, incluso si la corriente externa es igual a cero (circuito abierto), la tensión de celda será significativamente menor que el potencial reversible de celda para las condiciones dadas.

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i_{loss}}{i_0} \right) \quad [5-22]$$

Aunque el efecto crossover y la corriente interna son considerados fenómenos equivalentes, tienen un significado físico muy distinto en las pilas de combustible. La pérdida de electrones se produce después de haber tenido lugar la reacción electroquímica y, por lo tanto, los efectos en el ánodo y en el cátodo van a ser los descritos en la ecuación [5-21].

El hidrógeno que atraviesa la membrana no participa en la reacción que se produce en el ánodo, de modo que la corriente que circula por el circuito externo será la misma que la obtenida en la reacción electroquímica. Por lo tanto, una vez que el hidrógeno haya atravesado la membrana y haya reaccionado con el oxígeno del cátodo para formar agua, se producirá un efecto de disminución de potencial en el cátodo y, al mismo tiempo, en la pila.



**Figura 41:** Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto Crossover. (Adaptado de [41]).



Por otra parte, también podría existir la posibilidad de que el oxígeno traspasara la membrana polimérica hasta llegar al ánodo, degenerando en los mismos problemas de crossover explicados hasta ahora. Sin embargo, las posibilidades de que esto ocurra son infinitamente menores que en el caso del hidrógeno, ya que la molécula de oxígeno es de mayor tamaño que ésta última.

El efecto crossover del hidrógeno es función de la permeabilidad de la membrana polimérica, de su grosor y de la presión parcial del hidrógeno. Cuando la pila de combustible empieza a generar potencia, la concentración de hidrógeno en las capas de catalizador disminuye, con lo que se atenúa la intensidad de los factores que provocan que el gas pueda atravesar la membrana polimérica.

Esta es la principal razón por la que las pérdidas por efecto crossover se consideran despreciables en los cálculos de potencia para condiciones normales de operación [41].

La permeabilidad se define como el producto de la difusividad  $D(\text{m}^2/\text{s})$  por la solubilidad  $S(\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ Pa})$  y se mide en una magnitud denominada Barrer:

$$P_m = D \times S \quad [5-23]$$

$$1\text{Barrer} = 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1}$$

La solubilidad del hidrógeno en Nafión es  $S_{\text{H}_2} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^3 \text{ Pa}$ , y es prácticamente independiente de la temperatura; mientras que la difusividad si que depende de ella:

$$D_{\text{H}_2} = 0.0041 \exp\left(-\frac{2602}{T}\right) \quad [5-24]$$

En cambio, tanto la solubilidad como la difusividad del oxígeno son fuertemente dependientes de la temperatura, y se pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$S_{\text{O}_2} = 7.43 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{666}{T}\right) \quad [5-25]$$

$$D_{\text{O}_2} = 0.0031 \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \quad [5-26]$$

La permeabilidad del hidrógeno con el Nafión seco es de un orden de magnitud mayor que la del oxígeno, mientras que con la membrana húmeda aumenta otro orden de magnitud.

Otro factor a tener en cuenta es la velocidad de propagación de los gases reactantes a través de la membrana, que va a depender directamente de la permeabilidad del gas correspondiente, de la área del electrodo, de la presión y del grosor del Nafión:

$$N_{gas} = P_m \frac{AP}{d} \quad [5-27]$$

Donde:

- $N_{gas}$  es la velocidad de propagación a través de la membrana (mol/s).
- $P_m$  es la permeabilidad del gas (Barrer).
- $A$  es la superficie del electrodo (cm<sup>2</sup>).
- $P$  es la presión (Pa).
- $d$  es el grosor de la membrana polimérica (cm).

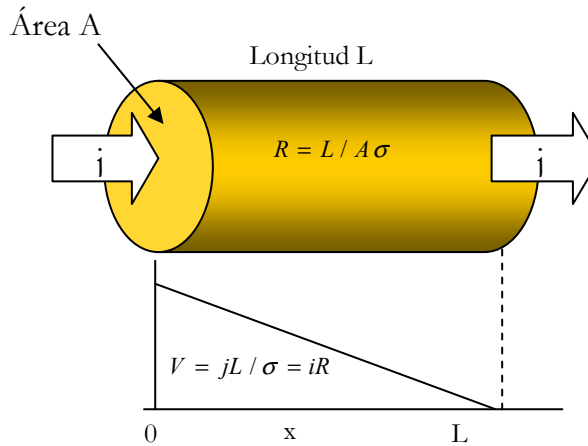
Por otro lado, también es posible expresar la permeabilidad de un gas en términos de densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>) [41]:

$$N_{gas} = \frac{I}{nF} \Rightarrow i = \frac{nFN_{gas}}{A} \quad [5-28]$$

### 5.3.3. Pérdidas Resistivas

El transporte de carga es un fenómeno que describe el modo en que las cargas eléctricas se desplazan a través de una pila de combustible. Por desgracia, no se trata de un proceso exento de pérdidas y, como tal, implica un cierto coste. La explicación a este proceso resulta ser relativamente simple, ya que a la larga, todo se traduce en imperfecciones de los materiales conductores que llevan asociadas ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas.

Los dos tipos principales de cargas que participan en este proceso son los electrones y los iones hidrógeno, cuyo movimiento a través de la pila va directamente asociado a lo que se conoce como Polarización Resistiva. Estas pérdidas se pueden minimizar utilizando una membrana electrolítica lo mas fina posible, así como materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia.



**Figura 42:** Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme de sección  $A$ , longitud  $L$  y conductividad  $\sigma$ . El gradiente de tensión  $dV/dx$  transporta la carga por todo el conductor. A partir de la ecuación del transporte de carga  $j = \sigma(dV/dx)$ , se puede derivar la Ley de Ohm  $V = iR$ , de manera que la resistencia de un conductor depende de su geometría y de la conductividad del material del que está hecho:  $R = L / (A \sigma)$ .

Debido a que este tipo de pérdidas van directamente asociadas a la resistencia eléctrica en general, también se las suele denominar Polarizaciones Óhmicas, y contribuyen a ello tanto la parte eléctrica ( $R_{elec}$ ) como la parte iónica ( $R_{ionic}$ ).

$$\Delta V_{ohmic} = IR_{ohmic} = I(R_{elec} + R_{ionic}) \quad [5-29]$$

El término  $R_{ionic}$  domina en la ecuación anterior, ya que por norma general, el transporte de carga a través de la membrana de intercambio de protones es mas complicada que la circulación de electrones a través del resto de la pila de combustible (electrodos catalizados, capas de difusión, conexionado externo y unión entre celdas).

Para poder evaluar correctamente las pérdidas resistivas, hay que tener en cuenta la conductividad de los materiales y, para el caso de las pilas PEM, el contenido en humedad de su membrana de intercambio de protones [50].

La conductividad se podría definir como la “habilidad” de un material para conducir la corriente eléctrica, y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [5-30]$$

Donde: Tensión (V)

- $\sigma$  es la conductividad del material ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).
- $\rho$  es la resistividad del material ( $\Omega\text{cm}$ ).

La resistencia depende del tamaño de la pieza conductora, de su forma y de sus propiedades físicas del material:

$$R = \frac{L_{cond}}{\sigma A_{cond}} = \frac{L_{cond}\rho}{A_{cond}} \quad [5-31]$$

Donde:

- $L_{cond}$  es la longitud de la pieza conductora (cm).
- $A_{cond}$  es el área de la sección de la pieza conductora ( $\text{cm}^2$ ).

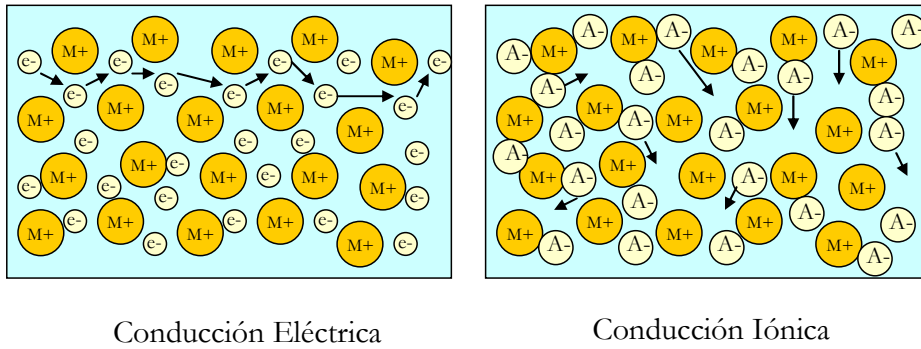
A la vista de la ecuación [5-29], queda claro que las pérdidas resistivas disminuyen la tensión total de la pila a medida que aumenta la densidad de corriente. Obviamente, si se reducen estas pérdidas, la tensión a la salida mejorará.

Como la resistencia total depende del área de la sección de los conductores eléctricos, se suele utilizar un parámetro denominado ASR (Area Specific Resistance), que permite comparar las propiedades conductoras de varios generadores electroquímicos en función de su área y de la densidad de corriente [50].

$$\Delta V_{ohmic} = i(ASR_{ohmic}) = i(A_{cell}R_{ohmic}) \quad [5-32]$$

Por otra parte, las diferencias entre la conducción eléctrica y la iónica son bastante notables. En la conducción eléctrica, los electrones tienen total libertad para moverse a lo largo y ancho del conductor, mientras que los iones se mueven entre los distintos espacios que quedan vacantes en la estructura cristalográfica, aprovechando así los defectos estructurales del material. Por lo tanto, la conductividad eléctrica de un material es mayor que la conductividad iónica.

De manera que cuando una célula de combustible está correctamente diseñada, el fenómeno de polarización resistiva está en su mayoría dominado por la conductividad iónica, que depende a su vez de la temperatura y, como ya es sabido para las pilas PEM, del contenido en agua en el material conductor.



**Figura 43:** Esquema del funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica. Los electrones se mueven “empujándose” unos a otros a través de todo el material, mientras que los iones se mueven ocupando los espacios libres que van encontrando.

Uno de los métodos más efectivos para reducir las pérdidas óhmicas, es reducir el grosor de la membrana polimérica en la medida de lo posible. Esto resulta beneficioso porque mantiene al ánodo saturado en humedad, con lo que el agua de la pila tiene dificultades para desplazarse desde el cátodo hasta el ánodo atravesando la membrana polimérica.

Este fenómeno de retorno de agua se llama Difusión Inversa, y se complementa con otro proceso llamado Arrastre Electro osmótico. El transporte de cargas iónicas a través del electrolito depende de estos dos procesos, y se hablará sobre ellos más adelante.

De acuerdo con lo dicho anteriormente, la polarización resistiva depende en su mayoría de la conductividad iónica del electrolito, con lo que estas pérdidas se pueden expresar mediante la siguiente expresión:

$$\Delta V_{ohmic} = IR_{ohmic} = iA_{cell} \left( \frac{\delta_{Naf}}{\sigma A_{cell}} \right) = \frac{i\delta_{Naf}}{\sigma} \quad [5-33]$$

Donde:

- $A_{cell}$  es la superficie activa de la pila de combustible ( $\text{cm}^2$ ).
- $\delta_{Naf}$  es el grosor de la membrana polimérica de Nafión (cm).

### 5.3.3.1. Dependencia del Contenido en Agua

Para que un material polimérico sea un buen conductor de iones debe disponer de un número fijo de cargas y de vacantes libres. Las partículas cargadas tienen una polaridad opuesta a la de los iones hidrógeno que se desplazan a través del polímero, mientras que las vacantes proporcionan el espacio necesario para que los iones se puedan mover.

Como cabe esperar, el mero hecho de aumentar la cantidad de vacantes provoca una mejora en la conductividad iónica del material, ya que los iones disponen de mayor espacio para desplazarse. Pero si no existe cierto equilibrio entre éstas y las cargas, la estabilidad física del material podría verse comprometida.

Los iones hidrógeno se mueven mucho más fácilmente a través del polímero cuando hay presencia de humedad, ya que éstos se amarran a las moléculas de agua y se desplazan junto con ellas. Por lo tanto, no es difícil imaginar que la cantidad de agua contenida en la membrana polimérica de una pila PEM es fundamental para lograr que funcione correctamente.

De acuerdo con lo visto en la introducción de este Proyecto de Fin de Carrera, el material más utilizado como membrana polimérica es el Nafión, patente de la empresa francesa Dupont. Su estructura porosa puede absorber grandes cantidades de agua, pudiendo incluso llegar a aumentar su volumen en un 22% [49][50]. La hidratación de la membrana de Nafión de una pila PEM se logra mediante la humidificación externa de los gases reactantes, tanto en el lado del ánodo como en el lado del cátodo, y debido a sus propiedades tan particulares, puede llegar incluso a exhibir una conductividad iónica comparable a los electrolitos líquidos.

Llegados hasta aquí, queda claro que es muy importante determinar la cantidad de agua necesaria para optimizarla conductividad iónica del Nafión. El contenido en agua del Nafión ( $\lambda$ ) se define como la relación entre el número de moléculas de agua y el número de cargas  $\text{SO}_3\text{H}^+$ , y se puede determinar mediante la humedad relativa del vapor de agua en condiciones de equilibrio ( $a_w$ ).

$$a_w = \frac{p_w}{p_{\text{Sat}}} \quad [5-34]$$

Donde:

- $p_w$  es la presión parcial real del vapor de agua en el sistema.
- $p_{\text{sat}}$  es la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura de operación.

La presión de saturación  $p_{\text{sat}}$  representa la cantidad máxima de vapor de agua que puede haber presente en un gas para unas condiciones determinadas.

Cuando la presión parcial del vapor de agua dentro de un flujo de gas se acerca a su presión de saturación, el vapor comenzará a condensarse en forma de agua líquida. Se puede decir entonces que la humedad relativa es del 100% cuando  $p_w = p_{\text{sat}}$ . Existe una relación que permite expresar la presión parcial para cualquier temperatura entre 0°C y 100°C [41].

$$P_{vs} = e^{aT^{-1}+b+cT+dT^2+eT^3+f \ln(T)} \quad [5-35]$$

Donde:

- $a=-5800.2206$
- $b=1.3914993$
- $c=-0.048640239$
- $d=0.41764768 \times 10^{-4}$
- $e=-0.14452093 \times 10^{-7}$
- $f=6.5459673$

Se han realizado pruebas y experimentos que prueban que el término  $\lambda$  puede tomar valores que oscilan entre 0 (membrana de Nafión completamente deshidratada), y 22 (saturación de humedad de la membrana), dependiendo fundamentalmente de la temperatura de operación. En cualquier caso, la relación entre humedad relativa y el contenido en agua de la membrana polimérica se puede expresar mediante la siguiente ecuación [50]:

$$\lambda = \begin{cases} 0.0043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 \rightarrow a_w \leq 1 \\ \lambda = 14 + 1.4(a_w - 1) \rightarrow a_w \leq 3 \end{cases} \quad [5-36]$$

Aunque en la ecuación anterior no interviene la temperatura, los resultados que se pueden obtener de ella se consideran lo suficientemente exactos para las pilas de membrana polimérica que operan a temperaturas cercanas a los 80°C. Sin embargo, la conductividad iónica y la temperatura están fuertemente relacionadas, de manera que la conductividad en general aumenta linealmente cuando lo hace el contenido en agua del Nafión, y exponencialmente cuando lo hace la temperatura [49][63]:

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [5-37]$$

Donde:

- $\sigma_{303K}(\lambda)=0.005193\lambda-0.00326$ .
- $\sigma$  es la conductividad iónica de la membrana (S/cm).
- $T$  es la temperatura (K).

Si la conductividad del Nafión varía con el contenido de agua, es lógico pensar que la resistividad también lo hará. Por lo tanto, la resistencia total se puede calcular integrando la resistencia de la membrana polimérica en función de su grosor :

$$R_m = \int_0^g \rho(z) dz = \int_0^g \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} \quad [5-38]$$

Donde:

- $g$  representa el grosor de la membrana polimérica (cm).
- $\rho$  y  $\sigma$  representan la resistividad y la conductividad de la membrana, respectivamente.

El principal motivo por el que la conductividad del Nafión varía en función de su contenido en agua, es porque los protones suelen llevar asociadas consigo una o varias moléculas de agua. Este fenómeno se conoce como Arrastre Electro Osmótico, y básicamente consiste en que cada protón “arrastra” una o más moléculas de agua en su movimiento a través de la membrana polimérica.

El grado en que este proceso se lleva a cabo se cuantifica mediante el coeficiente de arrastre electro osmótico ( $n_{arst}$ ), y se define como el número de moléculas de agua que acompañan a los protones en su movimiento ( $n_{arst} = n_{H_2O}/H^+$ ):

$$n_{arst} = n_{arst}^{Sat} \frac{\lambda}{22} \quad [5-39]$$

Donde:

- $n_{arst}^{Sat}$  es el arrastre electro osmótico.
- $\lambda$  es el contenido en agua.

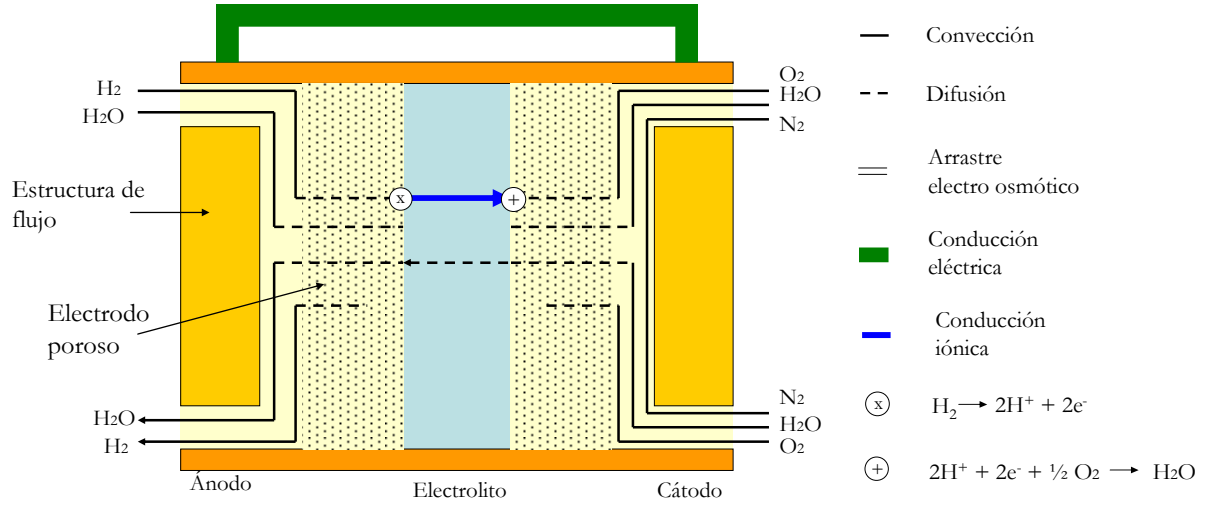
Lógicamente, la cantidad de agua que se puede arrastrar depende de cuanta agua haya en el Nafión.

El arrastre electro osmótico puede tomar el valor 2.5, pero experimentalmente se ha encontrado que puede variar entre 2.3 y 2.7 para una membrana con un contenido en agua  $\lambda$  que varía entre 0 y 22, con agua líquida a una temperatura de entre 30°C y 50°C [49][63].

El flujo de agua arrastrada junto con los protones para una corriente neta demandada, se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$J_{H_2O,arst} = 2n_{arst} \frac{i}{2F} \quad [5-40]$$

El arrastre electro osmótico mueve el agua desde el ánodo hasta el cátodo; pero cuando éste está saturado, una cierta cantidad de agua se puede desplazar hacia el ánodo a través de la propia membrana. Esto se conoce como Difusión Inversa, y se debe a que la concentración de agua en el cátodo es generalmente mayor que en el ánodo, sobre todo debido a que ésta se forma químicamente a este lado de la pila de combustible.



**Figura 44:** Esquema descriptivo del funcionamiento del Arrastre Electro Osmótico y de la Difusión Inversa

La difusión inversa de agua se puede determinar con la siguiente expresión:

$$J_{dif} = \frac{\rho_s}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad [5-41]$$

Donde:

- $\rho_s$  es la densidad en seco del Nafión ( $0.00197 \text{ kg/cm}^3$ ).
- $M_m$  es el peso equivalente del Nafión ( $1 \text{ kg/mol}$ ).
- $d_\lambda$  es la difusividad del agua.
- $z$  es la dirección en la que se desplazan las moléculas de agua.

Los fenómenos de arrastre electro osmótico y de difusión inversa se contrarrestan el uno al otro, por lo que el flujo neto de agua a través de la membrana se expresa como combinación de ambos fenómenos [49]:

$$J_{H_2O} = 2n_{arst}^{Sat} \frac{i}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_s}{M_m} D_\lambda(\lambda) \frac{d\lambda}{dz} \quad [5-42]$$

El término  $D_\lambda(\lambda)$  enfatiza la fuerte dependencia que tiene la difusividad del agua sobre el contenido en humedad de la membrana. Mediante técnicas de resonancia magnética, se ha obtenido experimentalmente una ecuación que expresa esta relación de manera bastante aproximada [63]:

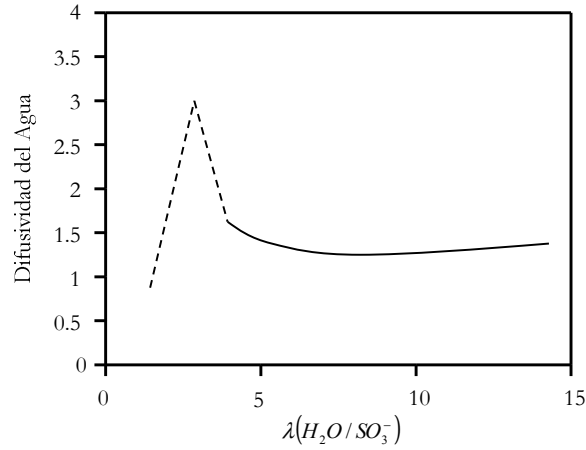
$$D_\lambda = \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \times (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \times 10^{-6} \quad [5-43]$$

para  $\lambda \geq 4$



La parte exponencial de la ecuación anterior describe la dependencia que tiene la difusividad del agua en Nafión ( $D_\lambda$ ) respecto de la temperatura, mientras que el polinomio describe la dependencia de  $\lambda$  respecto de la temperatura de referencia de 303K [74].

De cualquier modo, el comportamiento de la difusividad del agua en Nafión, en función de su contenido en agua, puede observarse en la siguiente gráfica [50][63].



**Figura 45:** Representación gráfica de la difusividad del agua en el Nafión,  $D_\lambda$ , frente al contenido total de agua,  $\lambda$ , a 303 K (Adaptado de [50]).

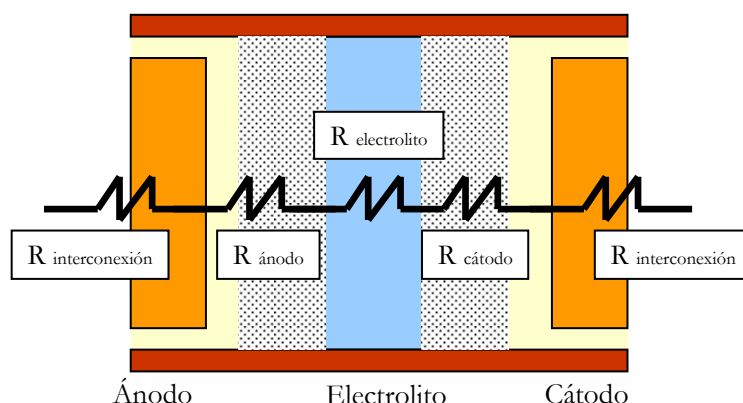
Una vez obtenidas las condiciones límite en la ecuación [5-36], se puede resolver la relación [5-42], que representa la cantidad total de agua que atraviesa la membrana polimérica. En esta ecuación se tienen dos incógnitas,  $J_{H_2O}$  y  $\lambda$ . Por convenio se establece que  $J_{H_2O} = \alpha(i/2F)$ , donde  $\alpha$  es una incógnita que representa la relación entre los flujos de agua y de hidrógeno en el interior de la membrana polimérica. Después de resolver, la ecuación [5-42] queda del siguiente modo:

$$\frac{d\lambda}{dz} = \left( 2n_{arr}^{sat} \frac{\lambda}{22} - \alpha \right) \frac{iM_m}{2F\rho_{dry}D_\lambda} \quad [5-44]$$

La solución de la ecuación anterior da como resultado la siguiente expresión:

$$\lambda(z) = \frac{11\alpha}{n_{arr}^{sat}} + C \exp \left[ \frac{iM_m n_{arr}^{sat}}{22F\rho_{dry}D_\lambda} z \right] \quad [5-45]$$

En la ecuación anterior, el término  $C$  es una constante que se obtiene a partir de las condiciones límite de funcionamiento.



**Figura 46:** La resistencia Óhmica total que presenta una célula de una pila de combustible al paso de la corriente, es en realidad suma de las resistencias que ofrecen cada uno de los componentes del apilamiento, tales como interconexiones, electrodos y electrolito. Como las celdas se conectan en serie, la resistencia total de la pila es suma lineal de las resistencias que aportan cada una de las celdas.

#### 5.3.4. Pérdidas por Concentración

De acuerdo con lo visto hasta ahora, para poder producir potencia, una Pila de Combustible PEM tiene que alimentarse continuamente con reactantes. Del mismo modo, los productos resultantes de las reacciones químicas que ocurren en su interior tienen que eliminarse para evitar el colapso de todo el sistema. Este proceso de suministro de reactantes y eliminación de productos se conoce con el nombre de transporte de masa.

Como tal, este proceso lleva asociadas una pérdidas que denominadas Pérdidas por Transporte de Masa, aunque también son conocidas como Pérdidas por Concentración.

Básicamente, cuando se conecta una carga a una Pila de Combustible y ésta demanda mucha potencia, es necesario suministrar mas cantidad de reactantes al generador para satisfacer las necesidades de la carga. Si en algún momento se produjera un fallo en la alimentación, el sistema se volverá inestable hasta detenerse.

Por lo tanto, las Pérdidas por Transporte de Masa o Pérdidas por Concentración se pueden definir como aquellas que están asociadas a la incapacidad de la Pila de Combustible para suministrar la potencia necesaria a una carga, todo ello relacionado con posibles fallos en los sistemas de suministro de combustible y oxidante.

La generación de potencia depende de la concentración de los reactantes en la capa de catalizador de los electrodos, y no de su concentración en la entrada de alimentación, de manera que tanto un defecto en la alimentación como un exceso en los productos resultantes, pueden resultar perjudiciales para el funcionamiento del generador electroquímico.

Las pérdidas por transporte de masa se pueden optimizar mediante la variación en la concentración y en la presión de suministro de los reactantes, modificando las superficies

de contacto catalizadas y las estructuras de flujo que tienen que atravesar los gases para llegar al catalizador.

Para comprender bien el fundamento de las pérdidas por concentración, es conveniente señalar que el transporte de masa de las diferentes especies se efectúa de distinta manera en los electrodos y en los canales de flujo. Dicha diferencia se basa en la escala de tamaños de las superficies que intervienen en las distintas reacciones electroquímicas.

El tamaño de los canales de distribución en las capas de difusión de gases se mide en milímetros o en centímetros, mientras que la porosidad de los electrodos catalizados se mide en micras. Por lo tanto, el flujo de gases reactantes a escala macroscópica se basa en el transporte por convección, mientras que a escala microscópica domina la difusión [50].

La diferencia entre convección y difusión es la siguiente:

- Convección: se refiere al movimiento de un volumen determinado de fluido bajo la acción de fuerzas mecánicas.
- Difusión: Se refiere al movimiento de distintas especies debido a un gradiente de concentración.

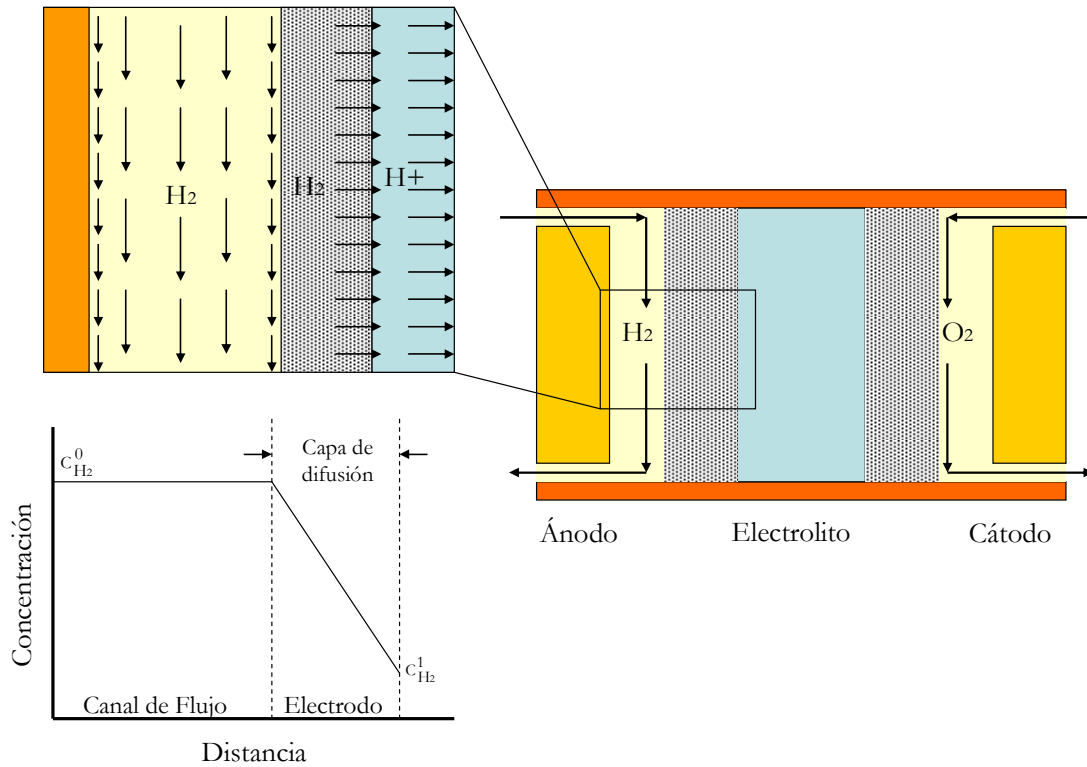
Las fuerzas mecánicas responsables del transporte por convección son aquellas impuestas por el usuario, que fuerza al combustible y al oxidante a desplazarse a través de las placas de difusión mediante aumentos de presión. En general, un aumento en la presión de los reactantes favorece la distribución del combustible y del oxidante y la eliminación de los productos, pero puede disminuir el rendimiento general del sistema o comprometer la integridad física de los materiales.

Por otra parte, el transporte por difusión se debe al propio consumo de ambos reactantes (Hidrógeno y Oxígeno, para el caso de las Pilas PEM). Las variaciones en los gradientes de concentración del combustible y del oxidante provocan cambios en las fuerzas de difusión responsables del transporte en los electrodos.

En la Figura 47 puede observarse como el consumo de hidrógeno en la unión entre el ánodo y el electrolito resulta en una caída en la concentración de este gas a medida que se desplaza a través del electrodo. Dicha concentración cae desde un valor inicial en el canal de flujo, hasta un valor mucho menor en la capa de catalizador. La velocidad a la que se desplaza el hidrógeno se representa mediante el tamaño de las flechas. La velocidad va disminuyendo a medida que el gas reactante se aproxima a las inmediaciones de la unión entre el canal y el electrolito (Adaptado de [50]).

Llegados hasta aquí, es lógico pensar que el transporte por difusión depende también de las propiedades físicas y químicas de las especies que intervienen en las reacciones.

Si se considera que los reactantes son “i” y “j”, la difusión de la primera especie a través de la segunda va a depender de las propiedades de ambas. Por este motivo se considera un término conocido como Coeficiente de Difusión Binaria  $D_{i,j}$ , donde “i” es la especie que se difunde a través de “j” [74].



**Figura 47:** Esquema del suministro de reactantes a través de las capas de difusión en una pila PEM.

Para un sistema binario de dos gases reactantes, el Coeficiente de Difusión Binaria tiene una fuerte dependencia de la temperatura, de la presión y del peso molecular de cada uno de los gases reactantes. La difusividad nominal se puede calcular mediante la siguiente ecuación [50][74]:

$$p \cdot D_{ij} = a \cdot \left( \frac{T}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right)^b (p_{ci} p_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad [5-46]$$

Donde:

- $P$  es la presión total (atm).
- $D_{ij}$  es el coeficiente de difusión binaria ( $cm^2/s$ ).
- $T$  es la temperatura (K).
- $M_i$  y  $M_j$  son los pesos moleculares de las distintas especies (g/mol).
- $T_{ci}$ ,  $T_{cj}$ ,  $p_{ci}$  y  $p_{cj}$  son las temperaturas (K) y presiones críticas (Pa) para las distintas especies.
- $a=2.745 \times 10^{-4}$  (constante).
- $b=1.823$  (constante).

Por otra parte, las estructuras porosas tienden a dificultar el flujo continuo de los gases reactantes. Para poder modelar de un modo fiable el comportamiento de los electrodos porosos, se suele utilizar un parámetro relacionado con la difusividad nominal llamado difusividad efectiva [50]:

$$D_{ij}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{ij} \quad [5-47]$$

En la ecuación anterior, el término  $\varepsilon$  es la porosidad de la estructura. Dicha porosidad representa la relación de espacio vacío respecto al total del volumen de una estructura. Normalmente, los electrodos de una pila de combustible tienen una porosidad que ronda el 40%.

Se puede dar el caso de incluir un término conocido como tortuosidad en la ecuación anterior sustituyendo al exponente 1.5 de la porosidad. La tortuosidad es un escalar representado por  $\tau$ , y su valor puede variar entre 1.5 y 10. Esta variación va a depender del material con el que se fabrican los electrodos, así como de lo intrincado de los canales de flujo que haya en su interior [73].

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, las variaciones en la presión de suministro del combustible y del oxidante influyen en el comportamiento de la pila de combustible. El potencial varía con las presiones parciales de cada uno de los gases reactantes del siguiente modo:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_B}{C_S} \right) \quad [5-48]$$

Donde:

- $C_B$  es la concentración total del reactante ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).
- $C_S$  es la concentración del reactante en la superficie del electrodo catalizado ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

El flujo de reactantes en los canales de flujo es proporcional a su gradiente de concentración:

$$N = \frac{D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} A \quad [5-49]$$

Donde:

- $N$  es el flujo total de reactantes ( $\text{mol}/\text{s}$ ).
- $D$  es el coeficiente de difusión de las especies reactantes ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).
- $A$  es el área activa del electrodo ( $\text{cm}$ ).
- $\delta$  es la distancia de difusión ( $\text{cm}$ ).

De acuerdo con la Ley de Faraday vista al principio de este capítulo, el consumo de los reactantes viene dado por:

$$N = \frac{i}{nF} \quad [5-50]$$

De manera que, combinando las dos ecuaciones anteriores, se obtiene la expresión que cuantifica la dependencia de las pérdidas por concentración de la corriente demandada en la pila de combustible.

$$i = \frac{nF \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad [5-51]$$

Por lo tanto, cuanto mayor sea la densidad de corriente demandada, menor será la concentración de los reactantes en la superficie del catalizador. Incluso se puede llegar al caso de tener una concentración que tiende a cero si su demanda supera la velocidad de suministro.

La densidad de corriente a la que se produce este fenómeno de tendencia a cero se denomina Densidad de Corriente Límite, de manera que cuando se alcanza este valor, una célula de combustible no puede producir más corriente simplemente porque no hay reactantes en las superficies catalizadas.

Por lo tanto, si  $C_S=0$ ,  $i=i_L$ , y la corriente límite queda como:

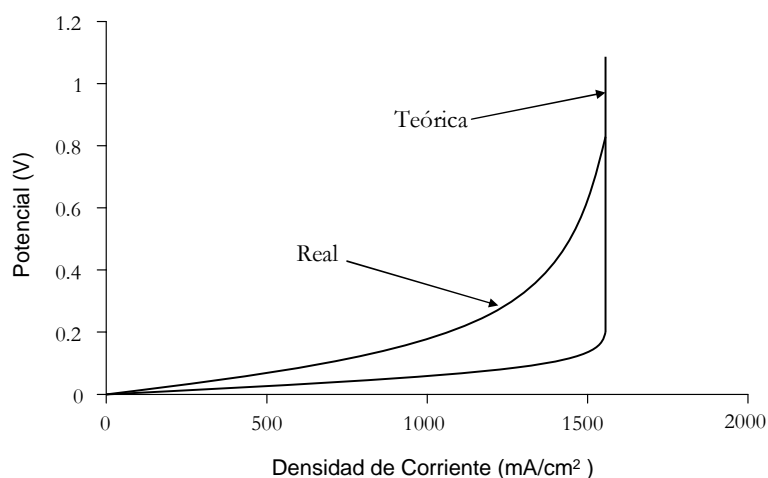
$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad [5-52]$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se puede obtener una expresión para las pérdidas de tensión debidas a la polarización por concentración:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad [5-53]$$

La ecuación [5-53] es responsable de la zona III de la curva de polarización de una pila de combustible, que representa una caída brusca de la tensión de celda cuando se demanda mucha densidad de corriente.

Sin embargo, en las pilas de combustible reales, la superficie porosa de los electrodos provoca que las condiciones de carga no sean uniformes, con lo que la tensión no cae bruscamente, sino de manera progresiva. Para que la caída de tensión fuera brusca, la densidad de corriente debería ser uniforme a lo largo de toda la superficie del electrodo, situación que se aleja bastante de la realidad, ya que unas zonas del electrodo alcanzan la corriente límite antes que otras.

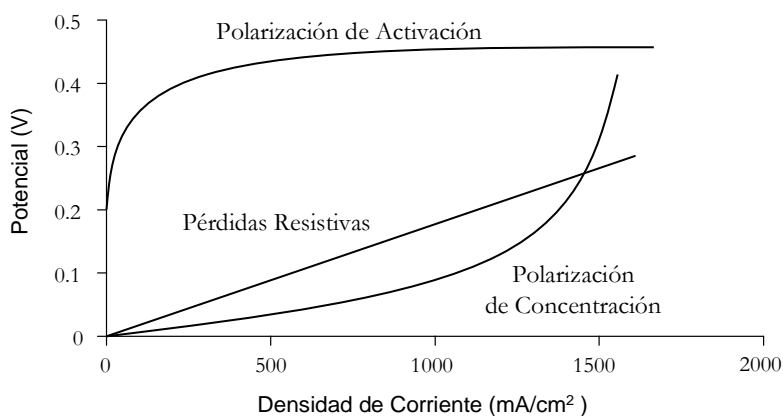


**Figura 48:** Gráfica de Polarización por Concentración en una Pila de Combustible PEM (Adaptado de [41]).

Otro motivo por el que la caída brusca de tensión no se da en las pilas reales cuando se alcanza la corriente límite, es que la corriente, como tal, es función de la concentración de los reactantes en la superficie del electrodo. A medida que la corriente demandada se aproxima a la corriente límite, tanto la concentración superficial como la densidad de corriente de intercambio tienden a hacerse cero, lo que provoca pérdidas adicionales de tensión [50].

#### 5.4. Sumatorio de Polarizaciones

Una vez vistos los tres tipos de polarizaciones que intervienen en el funcionamiento de una pila de combustible, se puede dibujar una gráfica que representa la proporción que existe entre ellas. A la vista de esta representación, se puede observar que la polarización por activación es la que más influye en las pérdidas de potencia para cualquier densidad de corriente.



**Figura 49:** Pérdidas de tensión en una Pila de Combustible (Adaptado de [41]).

Como ya es sabido, las polarización de activación y de concentración se dan a ambos lados de la pila de combustible (ánodo y cátodo), por lo que se puede escribir la siguiente expresión como sumatorio de todas las polarizaciones que influyen en su funcionamiento.

$$V_{cell} = E_r (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_{\text{Ánodo}} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_{\text{Cátodo}} - \Delta V_{Ohm} \quad [5-54]$$

Si se introducen en esta expresión las ecuaciones relativas a los distintos tipos de polarizaciones vistos hasta ahora, se obtiene la relación entre la tensión de celda y la densidad de corriente, o dicho de otro modo, la tensión final de salida de una celda de combustible:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{Lc}}{i_{Lc} - i} \right) - \frac{RT}{nF} \left( \frac{i_{La}}{i_{La} - i} \right) - iR_i - i_{ext}(R_{i,e} + R_{i,c}) \quad [5-55]$$

Donde:

- $E_r$  es la tensión reversible de celda (V).
- $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol K).
- $R_{i,e}$  es la resistencia del circuito eléctrico externo ( $\Omega$ ).
- $R_{i,c}$  es la resistencia eléctrica de los puntos de contacto ( $\Omega$ ).
- $T$  es la temperatura de funcionamiento del dispositivo (K).
- $F$  es la constante de Faraday (96485 C/electrón-mol).
- $i = i_{ext} + i_{loss}$   $i = i_{ext} + i_{loss}$  es la densidad de corriente demandada, sumatorio de la densidad de corriente externa ( $i_{ext}$ ) y crossover ( $i_{loss}$ ) (mA).
- $i_{La}$  es la densidad de corriente límite del ánodo (mA).
- $i_{Lc}$  es la densidad de corriente límite del cátodo (mA).
- $i_{0,a}$  es la densidad de corriente de intercambio del ánodo (mA).
- $i_{0,c}$  es la densidad de corriente de intercambio del cátodo (mA).
- $n$  es el número de electrones que intervienen en cada reacción electroquímica.
- $\alpha$  es el coeficiente de transferencia, que toma típicamente valores entre 1 y 0.5.

Como ya es sabido, en la mayoría de los casos prácticos solo se considera la polarización de activación del cátodo de la pila de combustible, ya que la reacción de reducción del oxígeno es mucho mas lenta que la oxidación del hidrógeno. Se puede considerar un planteamiento similar en lo que se refiere a las pérdidas por concentración, ya que la distribución de la densidad de corriente para ambos lados de la pila nunca es uniforme. Por lo tanto, se considera una única densidad de corriente límite para todo el conjunto de celda.

Por otra parte, la mayor parte de las pérdidas resistivas se deben a la conducción iónica de la membrana polimérica, lo cual hace que las resistencias del circuito eléctrico externo y las de contacto sean despreciables [41].

Dicho esto, la siguiente expresión para el cálculo de la tensión de salida de celda ofrece una exactitud bastante aproximada para la mayoría de los casos reales:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{nF} \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_i \quad [5-56]$$



## *Capítulo 6*

---

# *Gestión del agua en una Pila de Combustible*

### *6.1. Problemática asociada a la Gestión del Agua*

A lo largo de las secciones anteriores, se ha visto como el contenido en humedad de la membrana de una pila PEM afecta a su conductividad y, por lo tanto, a las características finales de funcionamiento del generador electroquímico. Si el electrolito no contiene suficiente cantidad de agua, la conductividad decrecerá hasta hacerse cero.

Por otra parte, un exceso de agua puede llegar a resultar tan perjudicial como un defecto, ya que la membrana polimérica se podría inundar, bloqueando los poros de los electrodos y los canales de las placas bipolares. Se hace necesario, por lo tanto, llegar a un equilibrio que ni seque ni inunde las partes vitales de la pila de combustible.

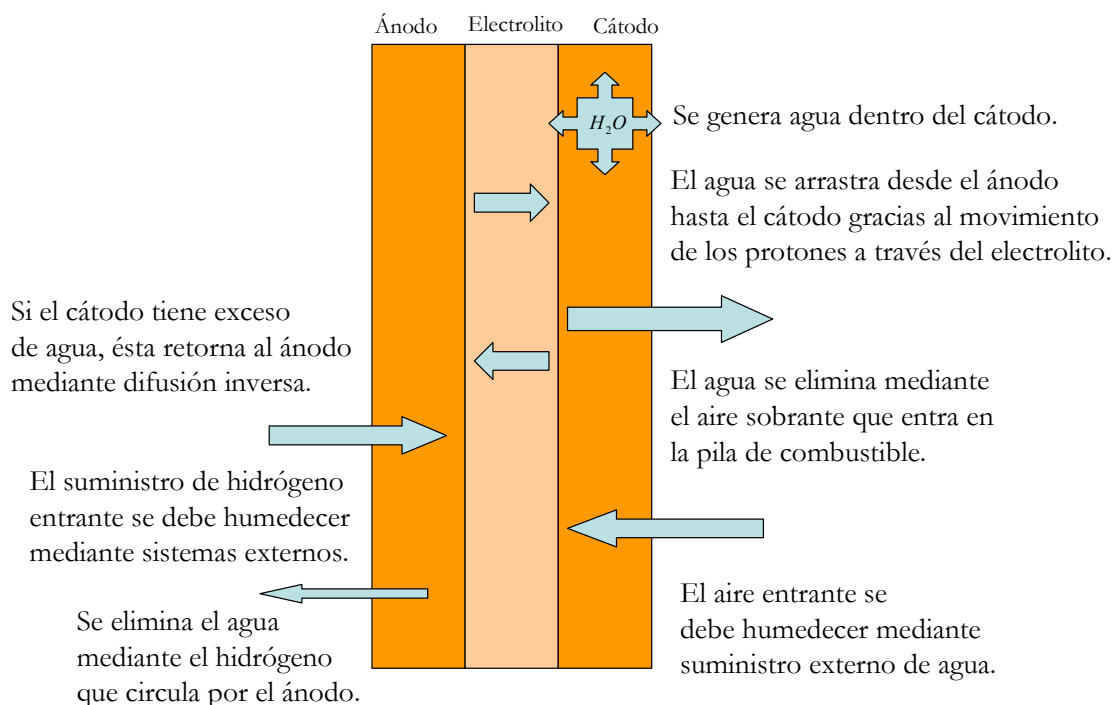
En las pilas PEM el agua se forma en el lado del cátodo, de manera que en condiciones ideales la membrana polimérica se podría mantener hidratada dentro de los niveles aceptables; el aire se suministraría también por el cátodo, suministrando oxígeno al generador y arrastrando consigo el agua sobrante fuera de la pila. Debido a su grosor ideal, el agua sería absorbida por el Nafión y se extendería por todas las celdas hasta alcanzar niveles adecuados de humedad. Por desgracia la realidad es bien distinta, y son numerosos los problemas que hay que resolver.

Una de las cuestiones a resolver es el fenómeno conocido como Arrastre Electro Osmótico, que como ya es sabido, consiste en que cada molécula de hidrógeno arrastra consigo cierto número de moléculas de agua. Si se demanda gran cantidad de corriente desde la carga, el lado del ánodo podría llegar a secarse completamente, impidiendo que los iones de hidrógeno puedan circular hasta el cátodo.

Otro problema es el de la temperatura, ya que si el generador electroquímico se calienta demasiado, el agua contenida en el electrolito podría llegar a evaporarse. Para temperaturas superiores a los 60°C, el aire desecará los electrodos más rápidamente de lo que el agua es producida [56].

Uno de los problemas que ofrecen mas dificultad para ser resueltos, es el hecho de distribuir la humedad uniformemente por toda la superficie activa de la pila. En la práctica siempre habrá algunas zonas que contengan el agua necesaria, otras que estén demasiado húmedas y otras que estén secas.

Todos los movimientos del agua en una pila PEM están representados en la siguiente figura.



**Figura 50:** Esquema de los distintos movimientos del agua a través de una pila PEM.

En el lado el cátodo, el aire siempre se va a suministrar en cantidades mayores que las estrictamente necesarias para el funcionamiento del sistema. Si se alimentara a la pila a la razón estequiométrica exacta, podrían surgir problemas relativos a las pérdidas por concentración y a la extracción del exceso de humedad.

A la hora de diseñar métodos para humedecer el aire entrante en el cátodo, se hace necesario considerar que el aire, como tal, tiene cierto grado de humedad. Dicha cantidad de humedad se puede cuantificar de manera bastante precisa mediante un término conocido como Humedad Absoluta, que varía enormemente en función de la temperatura, humedad del entorno y localización geográfica de la pila.

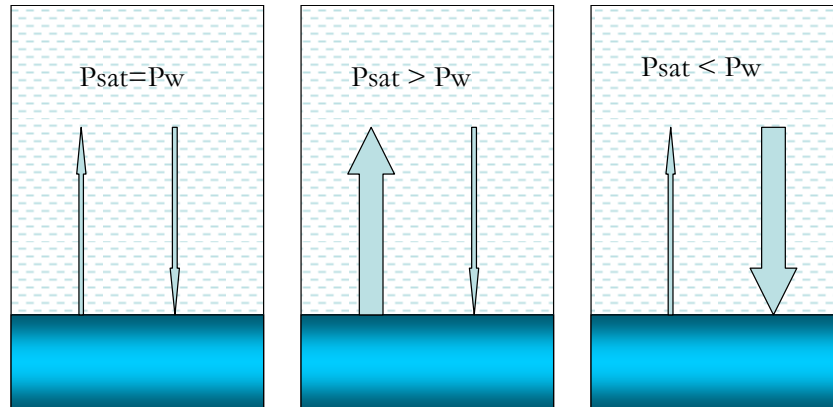
$$\omega = \frac{m_w}{m_a} \quad [6-1]$$

Donde:

- $m_w$  es la masa de agua presente en la mezcla de gases que componen el aire.
- $m_a$  es la masa total de aire seco.

De acuerdo con la ecuación anterior, la masa total de aire es la suma de  $m_w$  y  $m_a$ . Sin embargo, esta relación no da una idea intuitiva de lo realmente tiene que hacer el aire en el cátodo de la pila, esto es, proporcionar oxígeno a la reacción y extraer el exceso de agua para evitar la inundación de la membrana polimérica. Es decir, el aire presente en el cátodo tiene que tener cierto efecto “secante”.

El aire caliente tiene un gran contenido de humedad y, sin embargo, puede parecer realmente seco. En la otra cara de la moneda está el aire frío, que contiene poca humedad y, por el contrario, puede parecer muy húmedo. Estos fenómenos pueden parecer contradictorios, pero se pueden explicar mediante las presiones parciales de los gases que forman el aire, y mediante la humedad relativa. Estos conceptos se han explicado en el capítulo de la electricidad, cuando se hablaba de la humedad que tiene que haber en la membrana de Nafión para disminuir las pérdidas resistivas. Pero se puede volver a insistir en que la presión de vapor saturada, es la presión parcial del agua cuando una mezcla de aire y agua líquida está en equilibrio. Es decir, que la velocidad de evaporación del agua es igual a la de condensación. En tal caso y para unas condiciones ambientales determinadas, el aire no puede contener más agua y se dice que está saturado.



**Figura 51:** Esquema de evaporación/condensación del agua, dependiendo de la presión parcial y de la presión de saturación.

Esta situación se puede observar en la figura 51, cuando la presión parcial del agua se iguala a la de saturación ( $P_w = P_{sat}$ ) [49].

Si la presión de saturación es mayor que la presión parcial del agua, el agua contenida en el fondo del recipiente del esquema se evaporará más rápidamente de lo que se condensa, de manera que la relación que existe entre ambos cambios de estado es directamente proporcional a la diferencia de las dos presiones ( $P_w - P_{sat}$ ).

Por último, si la presión de saturación es menor que la parcial del agua, el agua se condensará más rápidamente de lo que se evapora, por lo que la relación entre la evaporación y la condensación será proporcional a la diferencia entre ambas presiones ( $P_w - P_{sat}$ ).

La humedad relativa del aire puede variar entre el 30% (en un desierto), hasta el 70% aproximadamente (ciudad costera), pero lo que es realmente importante es el efecto “secante” del aire esquematizado en la figura anterior, que es directamente proporcional a la diferencia entre la presión parcial del agua y la presión de saturación [50].

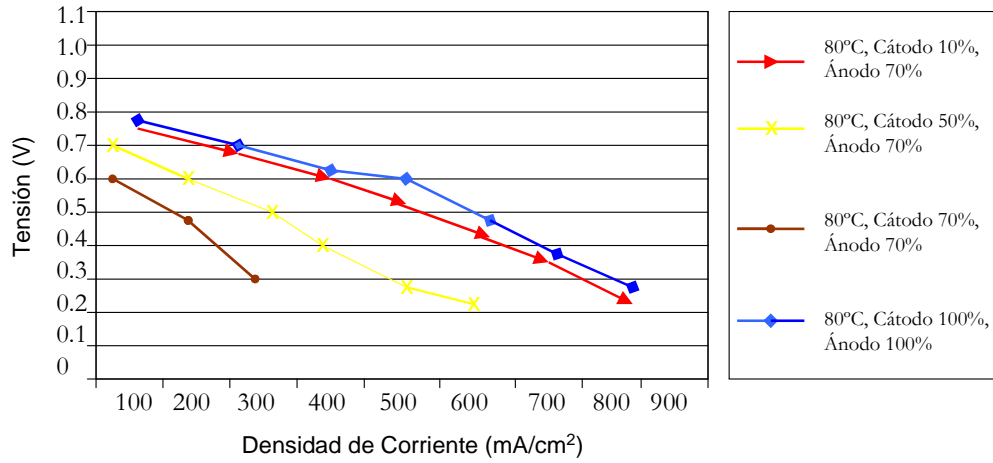
De acuerdo con lo visto anteriormente respecto a la electricidad y a las pérdidas resistivas, es sabido que la presión de saturación varía con la temperatura de forma exponencial, de manera que a mayor temperatura, mayor valor de  $P_{sat}$ . El resultado de este aumento de la presión de saturación es que el aire, que con un 70% de humedad relativa y a temperatura ambiente tiene un poder de secado moderado, puede llegar a tener un efecto desecador enorme cuando se calienta a 60°C. Para el ejemplo de la temperatura ambiente de 20°C y un 70% de humedad relativa, la presión parcial del agua contenida en el aire es de 1.64 kPa. Si este mismo aire se calienta hasta alcanzar los 60°C, sin añadir agua, la humedad relativa pasará a ser tan solo de un 8%, lo cual puede resultar muy perjudicial para la integridad física de la membrana de Nafión.

Un ejemplo más intuitivo referente a este asunto es el de la presencia de vapor de agua en el tubo de escape de un coche. Los gases de escape contienen mucha humedad, ya que la propia combustión de la gasolina produce agua, y como la capacidad del aire para absorber agua aumenta con la temperatura, cuando el ambiente es frío se puede observar una gran humareda blanca saliendo del tubo de escape de los coches. Como los gases de escape están calientes, cuando entran en contacto con el aire frío del exterior, la presión parcial del escape se iguala a la presión de saturación del aire y éste, sencillamente, es incapaz de absorber más humedad, por lo que el agua se condensa.

Por lo tanto, esta claro que para temperaturas de operación de celda por encima de los 60°C, la humedad relativa del aire que sale del cátodo está por debajo, o muy por debajo del 100% para cualquier valor estequiométrico razonable (S). Esto conduce a concluir que es vital humedecer los gases reactantes de una pila de membrana de intercambio de protones para temperaturas superiores a los 60°C [64].

En la Figura 52 se muestran diferentes curvas de polarización para varios supuestos de humedad relativa de los gases reactantes. En ella puede observarse que el mejor comportamiento de la pila se obtiene para una humedad del 100% para el hidrógeno.

A elevadas densidades de corriente, el transporte de agua desde el ánodo hasta el cátodo puede no ser suficiente, con lo que la membrana de Nafión tendería a deshidratarse y la pila llegaría incluso a detener su funcionamiento. (Arrastre Electro Osmótico). Si el aire entrante en el lado del cátodo tiene un contenido en humedad relativamente bajo, este “conflicto” entre el arrastre electro osmótico y la difusión inversa se podría reducir significativamente. Se han realizado numerosas pruebas de laboratorio que han demostrado que el contenido en humedad se hace más importante en el ánodo que en el cátodo; el aumento de humedad en el cátodo solo mejora ligeramente el comportamiento de la pila de combustible.



**Figura 52:** Curvas de polarización de una pila PEM en función de la humedad relativa de los gases reactantes. Ánodo: Pt/C(1mg/cm²). Cátodo: Pt/C(1mg/cm²). Electrolito: Nafión 117. Combustible: H<sub>2</sub>/Aire 2/2, humedad: 100%. Adaptado de [41].

La humedad de los reactantes es la razón entre la cantidad de vapor de agua presente en un gas y la cantidad de gas seco. De este modo, la fracción de humedad desde el punto de vista de la masa (Gramos de vapor de agua/gramos de gas seco), se calcula según la siguiente ecuación:

$$x = \frac{G_v}{G_a} \quad [6-2]$$

La razón molar de humedad (moles de vapor de agua/moles de gas seco) es:

$$\chi = \frac{N_v}{N_a} \quad [6-3]$$

La relación entre las dos ecuaciones anteriores es la siguiente:

$$x = \frac{M_w}{M_a} \chi \quad [6-4]$$

La fracción molar de los gases es igual a la relación entre las presiones parciales:

$$\chi = \frac{p_v}{p_a} = \frac{p_v}{p - p_v} \quad [6-5]$$

Donde:

- $P$  es la presión total.
- $p_v$  es la presión parcial del vapor.
- $p_a$  es la presión parcial del gas.

En el capítulo referente a la electricidad se hizo referencia al concepto de humedad relativa, que es la relación entre la presión parcial del vapor de agua,  $p_v$ , y la presión de saturación,  $p_{vs}$ , definida como la máxima cantidad de vapor de agua que puede estar presente en un gas para unas condiciones dadas.

$$\phi = \frac{p_v}{p_{vs}} \quad [6-6]$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se pueden obtener expresiones que relacionan la humedad de los reactantes con la humedad relativa, presión de saturación y presión total:

$$x = \frac{M_w}{M_a} \frac{\phi p_{vs}}{P - \phi p_{vs}} \quad [6-7]$$

$$\chi = \frac{\phi p_{vs}}{P - \phi p_{vs}} \quad [6-8]$$

La fracción volumétrica de vapor de agua contenida en un gas se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$r_{H_2O,v} = \frac{\chi}{\chi + 1} = \frac{\phi p_{vs}}{P} \quad [6-9]$$

La entalpía de un gas seco es:

$$h_g = c_{pg} t \quad [6-10]$$

Donde:

- $h_g$  es la entalpía del gas seco ( $\text{Jg}^{-1}$ ).
- $c_{pg}$  es el calor específico del gas ( $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).
- $t$  es la temperatura en ( $^{\circ}\text{C}$ ).

La entalpía del vapor de agua es:

$$h_v = c_{pv} t + h_{fg} \quad [6-11]$$

Donde:

- $h_v$  es la entalpía del vapor de agua ( $\text{Jg}^{-1}$ ).
- $c_{pv}$  es el calor específico, ( $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).
- $t$  es la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- $h_{fg}$  es el calor de evaporación, cuyo valor es  $2500 \text{ Jg}^{-1}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ .

La entalpía del gas húmedo es:

$$h_{vg} = c_{pg}t + x(c_{pv}t + h_{fg}) \quad [6-12]$$

Donde:

- $h_{vg}$  es la entalpía del vapor de agua ( $\text{Jg}^{-1}$  de gas seco).
- $c_{vg}$  es el calor específico, ( $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).
- $t$  es la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- $h_{fg}$  es el calor de evaporación, cuyo valor es  $2500 \text{ Jg}^{-1}$  a  $0^{\circ}\text{C}$
- $x$  es la humedad relativa

La entalpía del agua líquida es:

$$h_w = c_{pw}t \quad [6-13]$$

En la salida de la pila de combustible, los gases contienen tanto agua líquida como en forma de vapor, por que la entalpía se expresa del modo siguiente:

$$h_{vg} = c_{pg}t + x_v(c_{pv}t + h_{fg}) + x_w c_{pw}t \quad [6-14]$$

Donde:

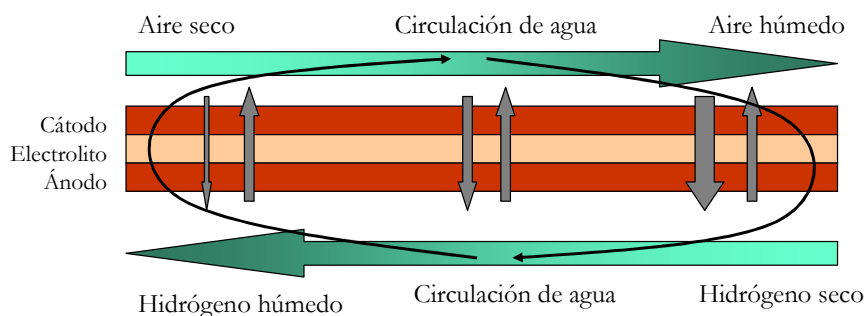
- $x_v$  es el contenido en vapor de agua (gramos de agua líquida por gramos de gas seco)
- $x_w$  es el contenido en agua líquida (gramos de agua líquida por gramos de gas seco)

Por lo tanto, es fácil deducir que el contenido total de agua es:

$$x = x_v + x_w \quad [6-15]$$

## 6.2. Métodos de Humidificación

Lo ideal sería diseñar una pila de combustible PEM que fuera capaz de funcionar sin necesidad de aporte externo de humedad, ya que esto reduce peso, tamaño, complejidad del sistema y coste total. En determinadas condiciones, sería posible que una pila convencional funcionase sin necesidad de humedad externa, pero su rendimiento podría llegar a ser un 40% menor y se detendría durante los picos de demanda de corriente. La clave para hacer funcionar una pila de combustible sin aporte externo de humedad está en la cantidad de aire introducido en el lado del cátodo, de manera que se consiga una humedad relativa del aire a la salida que ronde el 100%. Existe un método para conseguir este propósito, que consiste en hacer circular el hidrógeno y el aire en sentidos opuestos a lo largo de todo el apilamiento (MEA). El flujo de agua que circula desde el ánodo hasta el cátodo es el mismo en todo el sistema (igual que el arrastre electro osmótico), y depende de la densidad de corriente demandada. La difusión inversa varía, pero se compensa con la circulación de los gases. Además, en este método se suelen utilizar electrodos muy delgados y electrolitos gruesos, capaces de retener más cantidad de agua [64].

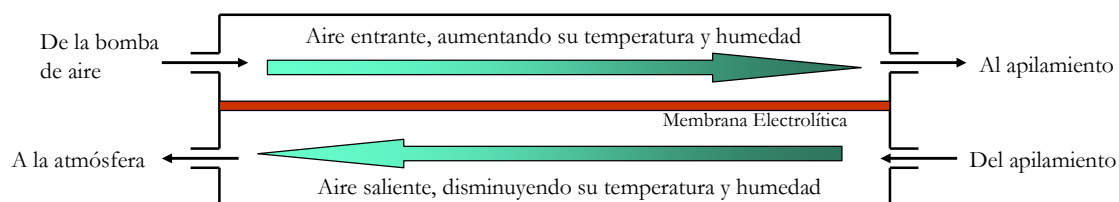


**Figura 53:** Esquema de contraflujo de gases reactantes para mejorar la humidificación (Adaptado de [64]).

Este método de funcionamiento “en seco”, solo es apropiado para dispositivos de pequeña potencia; en las pilas de mayor tamaño siempre se necesita humidificación externa. En los sistemas para investigación en laboratorio, se suele utilizar un sistema de burbujeo en agua a temperatura controlada, de manera que los gases reactantes están siempre humedecidos. Este sistema es inviable para ser utilizado en generadores grandes fuera de un laboratorio, de manera que lo que se suele hacer es utilizar adaptaciones de sistemas humidificadores procedentes de aparatos de aire acondicionado. Resulta práctico también el uso de sistemas de “Inyección Directa” de agua en forma de spray, lo cual garantiza la humedad de los gases y facilita la refrigeración del sistema, pero adolece del problema de la pureza del agua. El agua utilizada debe ser lo más pura posible, ya que los contaminantes que pudieran contener reducen la eficiencia del generador electroquímico. Lo que se suele hacer en estos casos es refrigerar el vapor de agua que se genera en el cátodo, para después reintroducirlo en el sistema [64].

Sin embargo, estos sistemas no son específicos para el diseño de las pilas de combustible, ya que las exigencias de humedad del generador puede sobrepasar con creces la capacidad de éstos.

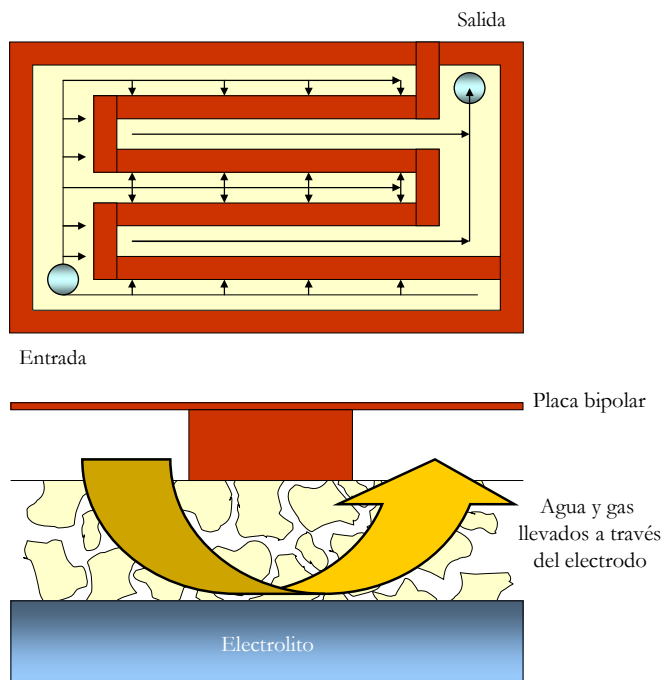
Existen algunos métodos específicos de refrigeración que han demostrado ser particularmente efectivos en sistemas de gran potencia, tales como el sistema humidificador desarrollado por el Instituto Paul Scherrer de Suiza, que tiene un funcionamiento muy simple. El aire caliente y húmedo que sale de la pila pasa junto a una de las caras de la membrana polimérica, donde es enfriado. Parte del agua se condensa sobre el Nafión. El agua líquida atraviesa la membrana y se evapora por acción del aire seco que viene del otro lado de la pila.



**Figura 54:** Sistema de humidificación mediante el aire de la salida. (Paul Scherrer Institute, 1999).



Otro método efectivo y muy usado es el de la “Inyección Directa” de agua. Aparte del problema antes mencionado sobre los contaminantes, un sistema de este tipo tiende a inundar la membrana polimérica. Sin embargo, esta técnica se utiliza conjuntamente con un sistema de placas bipolares y canales de flujo diseñados de tal manera, que fuerzan a los gases reactantes a impulsar el agua a través de cada célula y a lo largo de todo el electrodo. Esta forma de humedecer los gases reactantes recibe el nombre de “Método de Flujo Interdigital”, y utiliza las placas bipolares del mismo nombre.

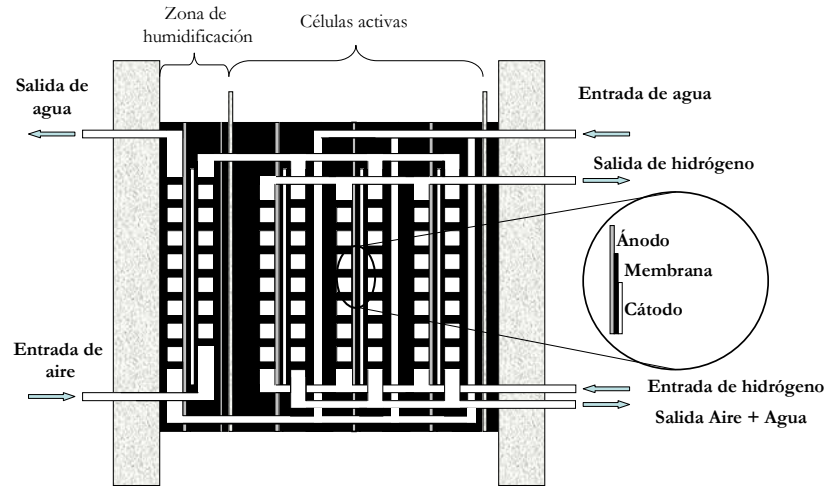


**Figura 55:** Esquema del método de humidificación de Flujo Interdigital (Adaptado de [24]).

En la figura puede observarse como los canales de flujo de la placa bipolar forman un laberinto sin salida, de manera que los gases entrantes se ven forzados a moverse por toda la superficie del electrodo al que va unida la placa, arrastrando agua en su recorrido. La principal ventaja de este método es la enorme proporción de superficie activa que pueden alcanzar y humedecer los gases reactantes, pero la fabricación de las placas interdigitales no es la más barata. Además, debido a la presión a la que están sometidos los gases en el interior de los canales de flujo, se pueden producir fracturas del material y pérdidas de masa.

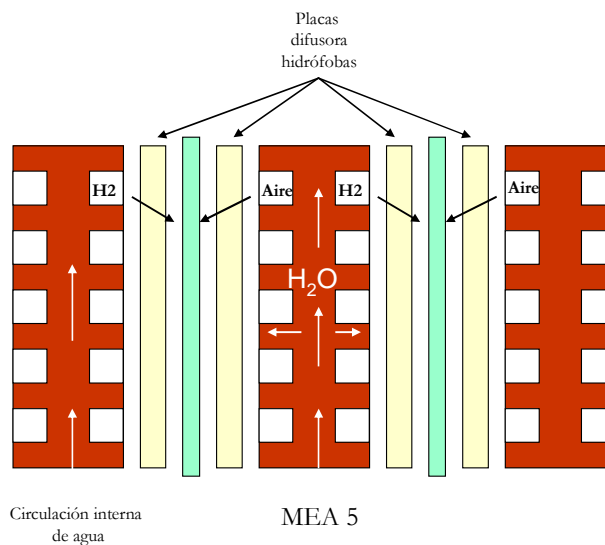
También existe un sistema denominado “Auto humidificación” descrito por Watanabe [65], en la que el electrolito está diseñado de tal manera que no solo es capaz de retener al agua, sino de producirla. Se puede incrementar la capacidad de la membrana polimérica para almacenar agua impregnándola de óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) o de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que son materiales hidrófilos. Se impregnan también finísimas partículas de platino en la membrana, de manera que las pequeñas cantidades de hidrógeno y oxígeno que logran atravesar la membrana, reaccionan entre ellas y producen más agua. Está clara la ventaja de este sistema, pero el precio es más elevado y el consumo de gases reactantes se hace mucho mayor.

En algunas configuraciones de apilamiento se incluye el sistema de humidificación en uno de los lados de la pila de combustible, y puede estar integrado entre cada célula o en una sección aparte del propio apilamiento. En cualquier caso, el agua se puede utilizar tanto para humedecer los gases como para refrigeración.



**Figura 56:** Esquema de configuración de un apilamiento con sistema de humidificación interna (Adaptado de [41]).

El esquema de la Figura 56 representa un sistema en el que los gases reactantes pasan primero por el sistema de humidificación, para pasar después al área activa de cada una de las celdas. Mientras esto ocurre, el agua pasa primero por las partes activas del apilamiento, se calienta y llega a la sección de humidificación, donde se realiza el intercambio de temperatura. La principal ventaja de este sistema es el propio diseño, ya que tanto el apilamiento como el humidificador se encuentran integrados en un mismo bloque. Y sin embargo, adolece de falta de versatilidad a la hora de controlar la gestión de agua y calor de forma eficiente, ya que ambas gestiones se encuentran íntimamente ligadas [41].



**Figura 57:** Configuración de apilamiento con sistema de gestión de agua mediante placas porosas (Adaptado de [41]).

En otra configuración (Figura 57), el agua circula entre cada celda separada de cada electrodo mediante una placa de grafito poroso, lo que facilita el transporte y la gestión de calor. Se debe regular escrupulosamente la presión del hidrógeno, del aire y del agua, de manera que la presión del agua esté siempre ligeramente por debajo de la de los gases reactantes. Por otra parte, el tamaño de los poros impide la mezcla de los elementos que intervienen en la reacción. Al igual que en el caso anterior, la principal desventaja de este método es la imposibilidad de separar la gestión del agua de la gestión de calor [41].



# *Capítulo 7*

---

## *Gestión Térmica*

### **7.1. Introducción**

El rango de temperaturas de funcionamiento de una pila de combustible es un parámetro que debe establecerse en su diseño. En general, puede decirse que las temperaturas elevadas implican un aumento de potencial del dispositivo generador, pero cada diseño tiene una temperatura óptima de funcionamiento [49].

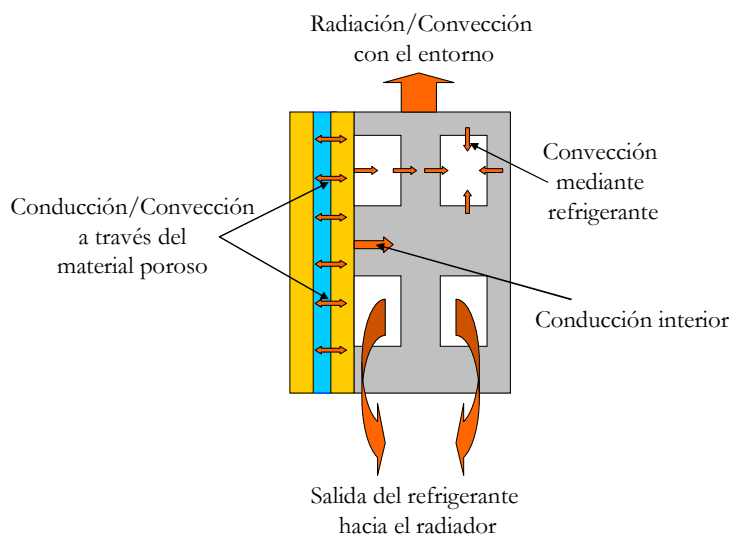
Como ya es sabido, la temperatura ideal de funcionamiento de una pila PEM está por debajo de los 100°C, ya que a partir de esa temperatura se pueden presentar problemas de sequedad en la membrana polimérica.

La temperatura de operación se debe seleccionar desde la perspectiva del propio sistema, teniendo en cuenta las características del sistema, requerimientos de potencia, tamaño del apilamiento corrientes parásitas y sistema de refrigeración.

El calor que se genera como resultado de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el interior de cada celda, debe ser evacuado para mantener al sistema a temperatura constante; parte de este calor se disipa en el entorno mediante convección natural y radiación, mientras que otra parte se extrae mediante conducción, usando para ello un sistema de refrigeración forzada.

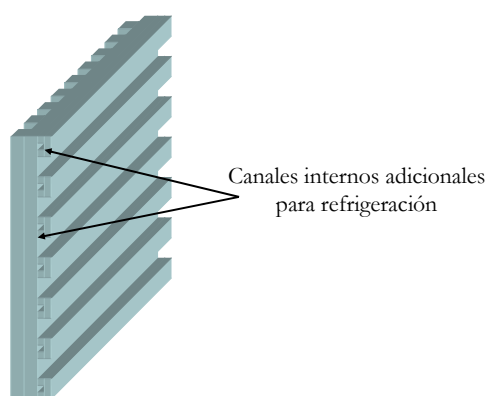
Al igual que ocurre con los motores de combustión de baja potencia, existen diseños de pilas de combustible que tienen estructuras con forma de aletas y fabricados en materiales de alta conductividad térmica, cuya misión es la de aumentar la superficie de contacto con el aire del entorno para facilitar la evacuación de calor por radiación.

Este método no tiene un control de temperatura adecuado, ya que su efectividad depende enormemente de las condiciones del aire circundante. Además, resulta muy difícil aprovechar el calor disipado para reutilizarlo.



**Figura 58:** Esquema resumen de los movimientos del calor a través de una célula.

Dependiendo de la potencia de la pila, el sistema de refrigeración forzada estará diseñado para funcionar con aire o con líquido refrigerante, pero en cualquier caso se debe diseñar el apilamiento de tal manera que permita la circulación de estos fluidos por su interior. Para ello se practican una serie de canales en el interior de las placas bipolares, que las capacita para evacuar parte del calor generado mediante conducción. Este sistema permite controlar la temperatura de forma efectiva, además de ofrecer la posibilidad de reutilizar el calor extraído.



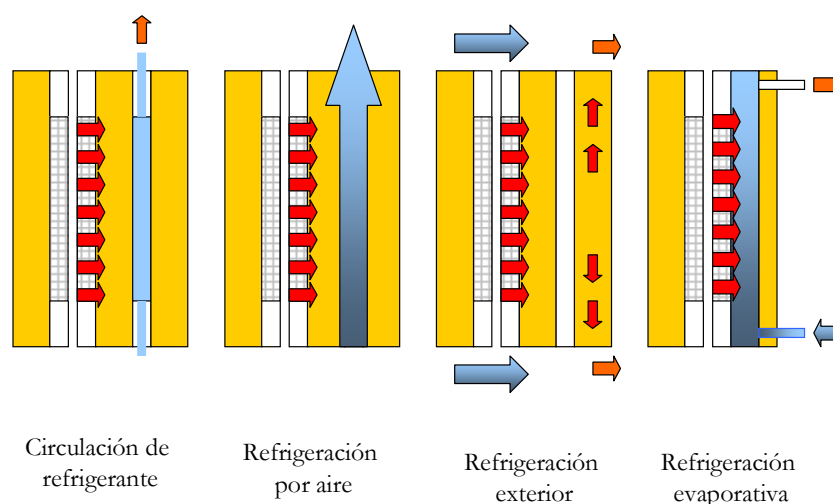
**Figura 59:** Esquema de placa bipolar con canales internos para refrigeración.

La temperatura dentro de las pilas de combustible no es nunca uniforme, sino que varía desde la entrada hasta la salida, entre el interior y el exterior, o incluso entre el ánodo y el cátodo. Para medir la temperatura del generador electroquímico se suele tomar como

referencia la superficie del apilamiento, la temperatura del aire que sale de él o la del líquido refrigerante [44].

La temperatura en la superficie es claramente inferior a la del interior, de modo que como la mayoría de las pérdidas se pueden asociar a la reacción del cátodo, la temperatura del aire en la salida se considera una buena aproximación a la real, aunque la temperatura interior pueda ser ligeramente mayor.

Si el apilamiento se refrigera mediante la circulación de fluidos, la temperatura de salida del refrigerante también es considerada como una buena aproximación a la realidad. La exactitud de estas medidas va a depender siempre de la conductividad térmica de los materiales y de la velocidad del flujo de los reactantes. Si el refrigerante circula demasiado rápido por los canales internos de las placas, no tendrá tiempo de absorber todo el calor de que es capaz, con lo que la medida de temperatura estará falseada.



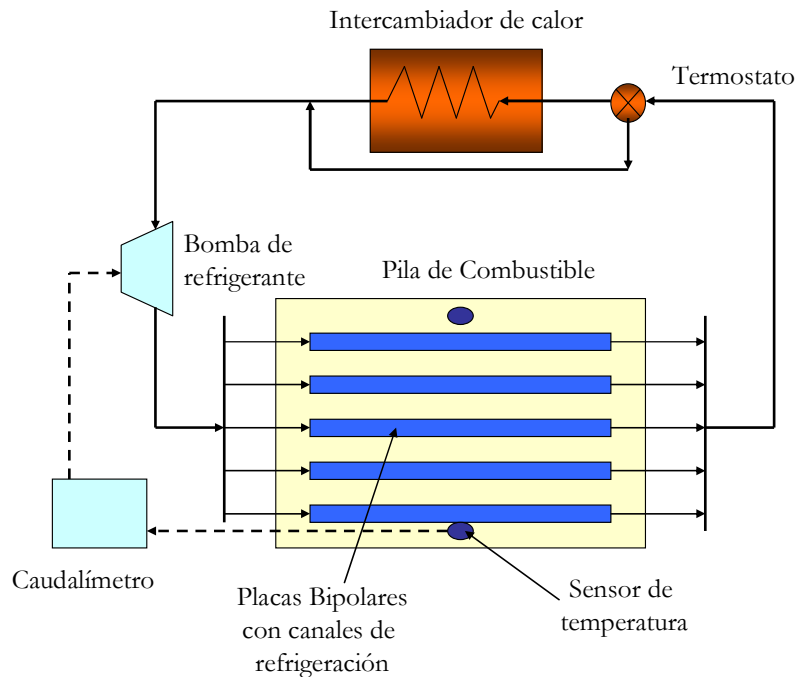
**Figura 60:** Diferentes tipos de sistemas de refrigeración en Pilas de Combustible. Las figuras representan distintos apilamientos. Las flechas rojas indican la circulación interna de calor, las naranjas representan el calor extraído, y las azules la circulación de refrigerante.

En la Figura 60 se representan los métodos de refrigeración más comunes para los generadores electroquímicos de potencia:

- Circulación de refrigerante entre las celdas: el fluido puede ser aire, agua desionizada o anticongelante, pero en cualquier caso, se debe forzar la circulación de estos refrigerantes a través de cada célula para lograr una distribución uniforme de los mismos.
- Circulación de refrigerante por el exterior del apilamiento: se trata de un método empleado para las pilas de baja potencia. De acuerdo con lo dicho en la introducción de este capítulo, la refrigeración se consigue haciendo circular el aire atmosférico a través de unas aletas conductoras del calor, y en contacto directo con las zonas más calientes del exterior del apilamiento.

- Refrigeración por cambio de fase: similar al método de circulación de refrigerante entre las celdas, este sistema aprovecha el agua generada en el cátodo para reintroducirla después en el sistema de refrigeración. Previamente se debe condensar y enfriar el agua de la salida. Este método es complejo debido al control de temperatura que requiere y a la estanqueidad de todo el circuito.

La Figura 61 muestra un esquema del funcionamiento general del sistema de refrigeración forzada de una pila de combustible. El fluido refrigerante circula por un circuito interno, impulsado por una bomba y cubriendo la mayor parte de la superficie interna del apilamiento. El fluido se mueve por el interior sin entrar en el intercambiador de calor, hasta que un sensor de temperatura abre una válvula que permite su refrigeración. De este modo se consigue mantener la temperatura total más o menos estable, dentro de unos límites apropiados [41].



**Figura 61:** Diagrama del sistema de refrigeración forzada con intercambiador de calor.

## 7.2. Balance Energético

Para el balance energético de una pila de combustible, se considera que la suma de la energía entrante es igual a la suma de la energía saliente.

$$\sum Q_{in} - \sum Q_{out} = W_{el} + Q_{dis} + Q_c \quad [7-1]$$



Donde:

- $Q_{in}$  es la entalpía (calor) de los elementos entrantes.
- $Q_{out}$  es la entalpía (calor) de los elementos salientes.
- $Q_{dis}$  es el calor disipado por convección/radiación en el entorno.
- $W_{el}$  es el trabajo eléctrico obtenido.
- $Q_c$  es el calor extraído mediante circulación de refrigerante.

Como se ha dicho al principio de este capítulo, parte del calor generado en el interior del apilamiento se disipa por convección y radiación en el entorno, mientras que el resto debe ser evacuado mediante sistemas más complejos de refrigeración. La generación de calor en una pila de combustible está directamente asociada a la pérdida de tensión, y se genera sobre todo en las capas de catalizador, aunque también se producen pérdidas notables en la membrana polimérica y en el circuito externo de circulación de electricidad.

Se puede obtener una buena estimación del balance energético igualando la entalpía de los gases que reaccionan, al sumatorio del calor y electricidad generados.

$$\frac{I}{nF} H_{(h_{hv}, l_{hv})} n_{cell} = Q_{gen} + IV_{cell} n_{cell} \quad [7-2]$$

Cuando el agua que sale del cátodo está en forma líquida, se utiliza en Poder Calorífico Superior o HHV, de manera que el calor generado por la pila de combustible es:

$$Q_{gen} = (1.482 - V_{cell}) In_{cell} \quad [7-3]$$

Por otra parte, si lo hace en forma de gas, se utiliza el Poder Calorífico Inferior o LHV (Ver Anexo 1 “Eficiencia de la Pila de Combustible. El Ciclo de Carnot), con lo que el calor generado es:

$$Q_{gen} = (1.254 - V_{cell}) In_{cell} \quad [7-4]$$

Sin embargo, estas dos últimas ecuaciones solo son aproximaciones, ya que en ellas se tienen en cuenta los valores de entalpía de los elementos entrantes y salientes que intervienen en las reacciones electroquímicas. Las entradas son las entalpías del combustible, oxidante y vapor de agua que pudiera haber en ellos. Las salidas son las entalpías de los productos que salen del cátodo, el trabajo eléctrico obtenido y todo el calor que se extrae del apilamiento por convección, radiación o por conducción de refrigerante [44].

La entalpía (J/s) para cada gas viene dada por la siguiente ecuación [43][42]:

$$h = \dot{m} c_p T \quad [7-5]$$

Donde:

- $\dot{m}$  es el flujo de gas que interviene en la reacción (g/s).
- $c_p$  es el calor específico (J/gK).
- $T$  es la temperatura (°C).

Si el gas en cuestión tiene Poder Calorífico Superior, la ecuación queda como sigue:

$$h = \dot{m}(c_p T + h_{hhv}^0) \quad [7-6]$$

Este valor de HHV (J/g), se puede encontrar generalmente tabulado a 25°C en los libros de química superior. La diferencia entre el Poder Calorífico Superior a 25°C y a 0°C, es precisamente la diferencia entre las entalpías de los reactantes y los productos a esas temperaturas. Para el caso del hidrógeno, se puede calcular como sigue:

$$h_{HHV}^0 = h_{HHV}^{25} - \left( c_{p,H_2} + \frac{1}{2} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}} c_{p,O_2} - \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} c_{p,H_2O(l)} \right) \cdot 25 \quad [7-7]$$

	Peso Molecular (g/mol)	Calor Específico (J/g/K)	Poder Calorífico Superior (J/g)
Hidrógeno, $H_2$	2.0158	14.2	141900
Oxígeno, $O_2$	31.9988	0.913	
Nitrógeno, $N_2$	28.0134	1.04	
Aire	28.848	1.01	
Vapor de agua, $H_2O(g)$	18.0152	1.07	
Agua, $H_2O(l)$	18.0152	4.18	
Monóxido de Carbono	28.0150	1.1	10100
Dióxido de Carbono	44.0099	0.84	
Metano	16.0427	2.18	55500
Metanol (l)	32.04	2.5	22700

**Tabla 6:** Propiedades de algunos gases y líquidos.

### 7.3. Intercambio de Calor. Refrigeración forzada.

Igual que ocurre con los motores de combustión interna de los vehículos actuales, las pila de combustible puede considerarse como un intercambiador con generación interna de calor.

El calor total que se puede extraer mediante refrigeración forzada vienen dado por la siguiente ecuación:

$$Q_c = \sum Q_{in} - W_{el} - \sum Q_{out} - Q_{dis} \quad [7-8]$$

Este mismo calor tiene que ser transferido al fluido refrigerante:

$$\frac{dQ_c}{dA_c} = h(T_s - T_c) \quad [7-9]$$

Donde:

- $h$  es el coeficiente local de transferencia de calor ( $\text{Wm}^{-2}\text{°C}$ ).
- $A_c$  es la superficie total de intercambio de calor, ( $\text{m}^2$ ).
- $T_s$  es la temperatura del apilamiento ( $\text{°C}$ ).
- $T_c$  es la temperatura del fluido refrigerante ( $\text{°C}$ ).

La diferencia de temperatura entre el apilamiento y el refrigerante debe mantenerse constante dentro de unos determinados márgenes, ya que puede variar entre ambos lados de la pila dependiendo de la posición de los propios canales, del tipo de refrigerante, condiciones externas y demanda de potencia.

El mismo calor  $Q_c$  tiene que ser absorbido por el refrigerante y expulsado del apilamiento [43]:

$$Q_c = \dot{m}c_p(T_{c,out} - T_{c,in}) \quad [7-10]$$

La diferencia entre las temperaturas entrante y saliente del refrigerante  $\Delta T_c = (T_{c,out} - T_{c,in})$  es una variable de diseño que se debe seleccionar junto con el flujo de refrigerante. Sin embargo, la dificultad de esta selección está en la propia eficiencia de la pila, ya que una diferencia grande de temperatura puede suponer un aumento del flujo de refrigerante, lo que conlleva alimentar una serie de sistemas auxiliares que disminuyen la potencia final que se puede aprovechar de la pila de combustible. Además, cuanto mas distanciadas estén las temperaturas  $T_s$  y  $T_c$ , mayores serán las tensiones estructurales que deberán soportar los materiales del apilamiento durante las variaciones térmicas.

Material	Conductividad Térmica (Wm/K)
Aluminio	237
Cobre	401
Níquel	91
Titanio	22
Acero inoxidable	13
Platino	71
Grafito	98
Papel de Fibra de Carbono	1.7
Teflón	0.35
Agua Líquida	0.611
Vapor de Agua	0.0198
Aire	0.0267
Hidrógeno	0.198

**Tabla 7:** Conductividad térmica de algunos de los materiales más comunes de las pilas PEM.

El término Coeficiente de Transferencia de Calor (designado como  $h$ ), depende de un escalar llamado Número de Nusselt, que varía a su vez en función del tipo de refrigerante que se utilice, de la geometría de los conductos de refrigeración y de las características del flujo. Lógicamente, el apilamiento no se va a enfriar igual si el flujo de refrigerante es laminar (uniforme) o turbulento (no uniforme) [43].

El Número de Nusselt ( $Nu$ ) se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$Nu = \frac{hD_h}{k} \quad [7-11]$$

Donde:

- $D_h$  es el diámetro hidráulico de los canales (m).
- $h$  es el coeficiente de transferencia de calor ( $W/m^2K$ ).
- $k$  es la conductividad térmica del fluido refrigerante ( $W/mK$ ).

Sin embargo, para los canales en la mayoría de los casos prácticos que tienen un flujo laminar y transferencia constante de calor, se puede considerar que el Número de Nusselt es  $Nu=8.23$  [43].

El Número de Nusselt es la relación existente entre la transferencia de calor por convección para un fluido en movimiento, y la transferencia de calor por conducción de una superficie inmóvil en contacto con él.

El diámetro hidráulico se puede definir mediante la siguiente expresión:

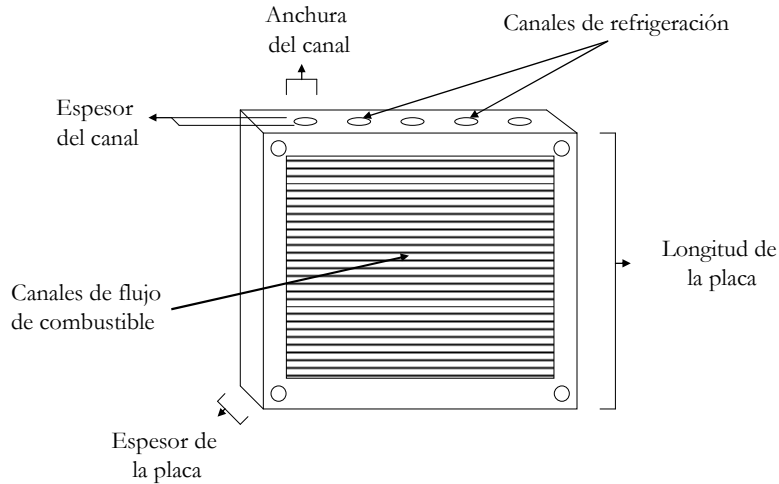
$$D_h = \frac{4A_c}{P_{cs}} \quad [7-12]$$

Donde:

- $A_c$  es la superficie de contacto entre el fluido y los canales de refrigeración (m).
- $P_{cs}$  es el perímetro de los canales de refrigeración (m).

Propiedad	300 K	350 K
Densidad, $\rho, kgm^{-3}$	1.1774	0.998
Calor específico, $c_p, kJ/kgK$	1.0057	1.0090
Conductividad térmica, $k, W/m^{\circ}C$	0.02624	0.03003
Difusividad térmica, $\alpha, m^2/s$	$0.2216 \times 10^{-4}$	$0.2983 \times 10^{-4}$
Expansión térmica, $\beta, C^{-1}$	0.00333	0.00286
Viscosidad, $kgm^{-1}s^{-1}$	$1.846 \times 10^{-5}$	$2.075 \times 10^{-4}$
Viscosidad cinemática, $\nu, m^2/s$	$15.68 \times 10^{-6}$	$20.76 \times 10^{-4}$

**Tabla 8:** Propiedades térmicas del aire



**Figura 62:** Esquema detallado de una placa bipolar modificada para refrigeración. Se indican términos tales como el espesor de la placa, espesor de los canales y longitud total.

El fluido refrigerante se va calentando a medida que se desplaza por el interior del apilamiento, por lo que hay una diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de los canales de refrigeración. La relación entre la temperatura superficial de la pila y la de funcionamiento para la que está diseñada, se puede obtener mediante el balance energético existente entre las placas bipolares, ánodo y cátodo [43]:

$$Q = L_p P_{cs} k_s \frac{(T_e - T_s)}{t_{bc}} \quad [7-13]$$

Donde:

- $T_s$  es la temperatura de la superficie del apilamiento (°C).
- $T_e$  es la temperatura de establecida de funcionamiento (°C).
- $L_p$  es la longitud de la placa bipolar (m).
- $P_{cs}$  es el perímetro de los canales de refrigeración (m).
- $t_{bc}$  es el espesor del conjunto placa/electrodos/electrolito (m).
- $k_s$  es la conductividad térmica de la superficie sólida (W/mK).

#### **7.4. Intercambio de Calor. Refrigeración por Convección/Radiación.**

El calor del apilamiento que no se extrae mediante refrigeración forzada, debe evacuarse por convección/radiación natural. Es decir, la diferencia de temperatura entre la superficie de la pila de combustible y el entorno, hace que se produzca un intercambio de calor que contribuye al enfriamiento del generador electroquímico.

La máxima cantidad de calor que el apilamiento puede perder mediante radiación y convección natural viene dado por la siguiente expresión [41][43]:

$$Q = \frac{T_s - T_0}{R_{th}} \quad [7-14]$$

Donde:

- $T_s$  es la temperatura de la superficie (°C).
- $T_0$  es la temperatura del entorno (°C).
- $R_{th}$  es la resistencia térmica, definida como:

$$R_{th} = \frac{1}{\frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_R}} \quad [7-15]$$

Donde:

- $R_c$  es la resistencia térmica por convección ( $\Omega$ ).
- $R_R$  es la resistencia térmica por radiación ( $\Omega$ ).

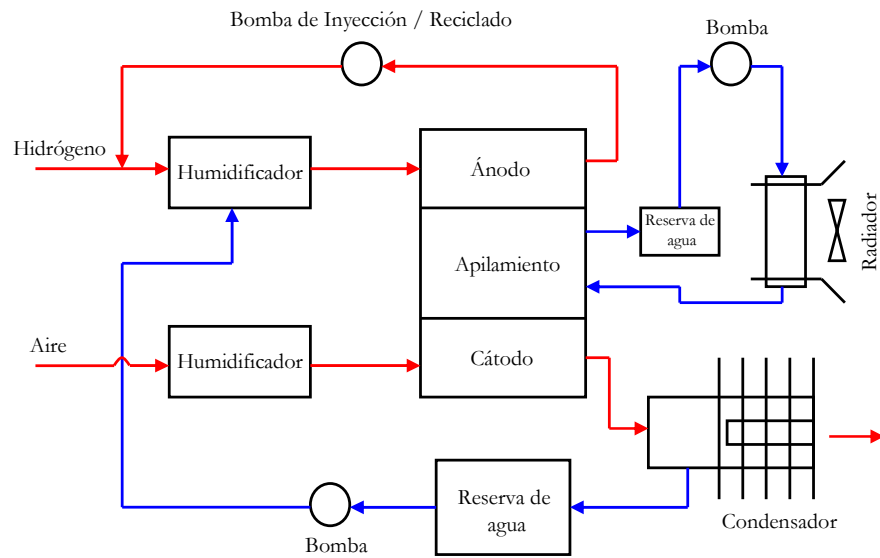
$$R_C = \frac{1}{hA_s} \quad [7-16]$$

$$R_R = \frac{1}{\sigma F A_s (T_s + T_0)(T_s^2 + T_0^2)} \quad [7-17]$$

Donde:

- $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzman ( $5.67 \times 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ ).
- $F$  es el factor de forma. Suele tomar el valor  $F=1$ .
- $A_s$  es la superficie total expuesta ( $\text{m}^2$ ).

En las pilas de combustible PEM de pequeña potencia, suele ocurrir que la relación entre la superficie externa en contacto con el entorno y la superficie activa interna es tan grande, que el apilamiento no puede llegar a su temperatura ideal de funcionamiento. Esto es debido a que la capacidad de refrigeración del sistema es mayor que la capacidad para generar calor. Este fenómeno suele ocurrir en los laboratorios de investigación, donde es frecuente la utilización de sistemas que permiten obtener la temperatura deseada de servicio [41].



**Figura 63:** Esquema general de un sistema completo para una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones. El aire caliente (rojo), se humedece antes de entrar en el cátodo, de manera que el agua sobrante se condensa y se reintroduce en el sistema. Por otra parte, el hidrógeno que no se consume en el ánodo se aprovecha de nuevo mediante una bomba. El sistema aquí representado dispone, además, de un circuito cerrado de refrigeración por líquido, que mantiene el apilamiento dentro de los intervalos de temperatura establecidos (azul) [68].





## Capítulo 8

# Balance de Masa

### 8.1. Estequiometría y Consumo

De acuerdo con lo visto en el Capítulo 2 “Funcionamiento General de las Pilas de Combustible”, la velocidad de suministro de los gases reactantes suministrados a la pila debe ser igual, o incluso mayor, que la velocidad a la que éstos son consumidos. El hidrógeno y el oxígeno se introducen en la pila a un ritmo que depende de la densidad de corriente demandada. Para ello, se utiliza un sistema de tanques a presión o bombas, que suministran los gases reactantes a una razón estequiométrica fija o variable. Este Número Estequiométrico no es mas que una forma de medir la cantidad de reactante que se introduce en la pila de combustible, y refleja la velocidad a la que se suministran los gases en función de la velocidad a la que se consumen. Se puede expresar en función de la masa total o de los pesos moleculares [48]:

$$S = \frac{N_{real}}{N_{cons}} = \frac{m_{real}}{m_{cons}} \quad [8-1]$$

Donde:

- $N_{real}, m_{real}$  son las cantidades reales suministradas de reactantes (peso molecular y masa, respectivamente).
- $N_{cons}, m_{cons}$  son los consumos de gases en la pila (peso molecular y masa, respectivamente).

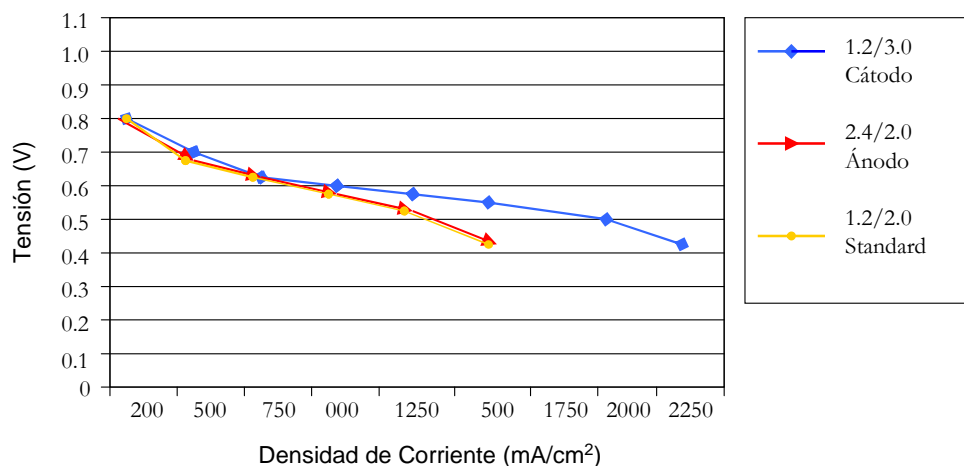
Así por ejemplo,  $S=2$  significa que se suministra a la pila una cantidad de reactante doble de la que realmente se necesita. Si el número estequiométrico es demasiado grande, lo único que se consigue es derrochar combustible y generar corrientes internas que provocan pérdidas. Y si es demasiado pequeño, es posible que los gases no se suministren con la suficiente celeridad como para permitir a la pila responder ante picos de demanda de potencia [48].

El flujo de reactantes depende también del tamaño de las celdas y del apilamiento en general, ya que cuanto mayor sean éstas, más cantidad de reactantes van a necesitar, y más complicado va a resultar su suministro.

En la Figura 64 se muestran los resultados obtenidos en medidas experimentales para una pila PEM; en ella se ha variado la estequiometría del ánodo y del cátodo del siguiente modo[49][48]:

1. Estequiometría estándar 1.2/2.0 (Ánodo y cátodo, respectivamente).
2. Aumento de la estequiometría del cátodo 1.2/3.0 (Ánodo y cátodo, respectivamente).
3. Aumento de la estequiometría del ánodo 2.4/2.0 (Ánodo y cátodo, respectivamente).

Una configuración estequiométrica muy utilizada en los casos prácticos es la de 1.2 para el ánodo, y 2.0 para el cátodo, pero la gráfica muestra que un enriquecimiento del cátodo supone una mejora notable en las características del sistema. Sin embargo, el enriquecimiento del ánodo apenas supone mejora respecto a la configuración estándar [48][41].



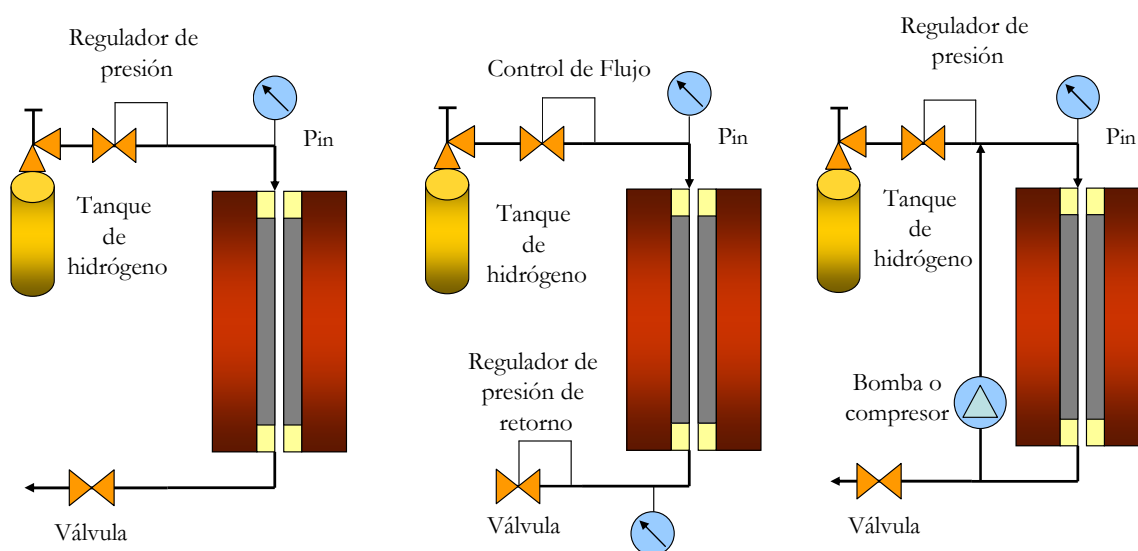
**Figura 64:** Ejemplo de curva de polarización para una pila de combustible PEM, en función de la estequiometría en los electrodos. Ánodo: Pt/C+grafito ( $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ ) ; Cátodo: Pt/C+grafito ( $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ ); Electrolito: espesor  $25\mu\text{m}$ ; Alimentación:  $\text{H}_2/\text{aire}$ ; Temperatura:  $70^\circ\text{C}$  (Adaptado de [48]).

Existen varios modos de suministro de gases a la pila de combustible. Su utilización va a depender de las necesidades de cada sistema en cuanto a densidad de corriente y potencia

demandada se refiere. La diferencia fundamental entre ellos viene dada por la capacidad de controlar la estequiometría del flujo de gases:

1. Suministro Directo: con este método se suministra gas directamente a la pila, con un control de presión sobre el gas.
2. Suministro con Control de Flujo: se suministra el gas mediante control de caudal y presión.
3. Suministro con Recirculación: además de los controles de presión y de caudal, se pueden recircular los gases que no se han utilizado en la reacción.

Debido a la posibilidad de acumulación de pequeñas cantidades de agua en determinadas zonas, el hidrógeno de los tanques presurizados debe ser purgado con cierta periodicidad. Estas gotas de agua acumuladas pueden dificultar el suministro de gases reactantes, y dependen tanto de las condiciones de operación de la pila (presión y temperatura), como de la forma y longitud de los canales de flujo de las placas bipolares.



**Figura 65:** Distintos modos de suministro de reactantes: Suministro Directo (izquierda); Suministro con Control de Flujo (Centro); Suministro con Control de Presión y Caudal (derecha).

En general, se puede decir que un aumento general en la velocidad de suministro de los gases resulta en una mejora del comportamiento de la pila de combustible. Aunque el hidrógeno puro se puede suministrar directamente ( $S=1$ ), o en cantidades ligeramente superiores ( $S=1.1$  o  $S=1.2$ ), el procedente de reformado de combustibles fósiles suele contener trazas de otros elementos e impurezas, por lo que se hace necesario utilizar cantidades mayores (de  $S=1.1$  a  $S=1.5$ ).

Por otra parte, si se aporta hidrógeno en exceso y muy por encima de la cantidad estequiométrica recomendada, la eficiencia del generador electroquímico puede verse mermada por el mero hecho de “tirar” el combustible; además, cuanto mayor sea el

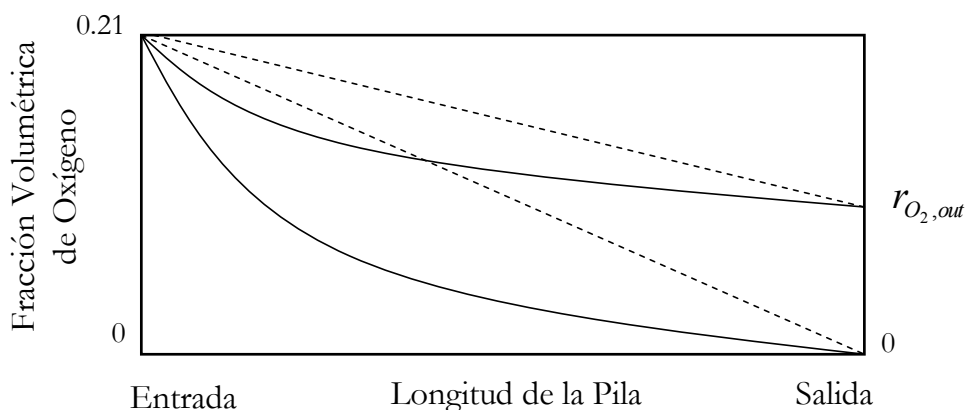
suministro de hidrógeno, mayores serán las corrientes internas y más perjudicial será el efecto crossover [50].

Al igual que en el ánodo, en el cátodo ocurre algo similar; si se utiliza oxígeno puro procedente de un tanque presurizado, la cantidad suele oscilar entre  $S=1.2$  y  $S=1.5$  para la mayoría de los casos prácticos. Pero cuando se utiliza aire atmosférico, la cantidad de oxígeno contenida es de tan solo un 21% del volumen total. En tal caso, se suelen utilizar cantidades  $S=2$  o mayores.

El contenido en oxígeno del cátodo disminuye rápidamente para relaciones estequiométricas por debajo de 2. Debido a que en la mayoría de los casos el aire a la salida de la pila está saturado con vapor de agua, su contenido en oxígeno es incluso menor que con aire seco. Por ejemplo, el contenido de oxígeno a la salida de una pila PEM, a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , a presión atmosférica y con una razón estequiométrica de  $S=2$  es del 6%, mientras que aumentando la razón a  $S=3$ , bajo las mismas condiciones de temperatura, la concentración de oxígeno es del 8%.

Por encima de razones  $S=3$  se suelen conseguir los mejores resultados en el rendimiento de una pila PEM que opera en condiciones normales de presión y temperatura [24] [48].

A estas alturas está claro que el consumo de oxígeno en cada célula depende de su concentración y de la velocidad a la que se suministra. Si se proporciona aire directamente a la pila con una estequiometría exacta ( $S=1$ ), todo el oxígeno se consumirá y su concentración en la salida de aire se hará cero. Cuanto mayor sea el flujo, mayor será también la concentración en la salida y a lo largo de todo el apilamiento.



**Figura 66:** Volumen de oxígeno o fracción molar a través de una pila de combustible. Las líneas punteadas representan el caso ideal, en el que el consumo de oxígeno es constante en todo momento. Las líneas continuas representan casos más reales, en los que el consumo de oxígeno está en función de su concentración y de la corriente demandada (Adaptado de [41]).

En la Figura 66 aparece un nuevo término que no había aparecido hasta ahora ( $r_{O_{2,out}}$ ); este término se denomina Fracción Molar del Oxígeno, y representa la cantidad de este gas que existe en el aire. Se expresa en % y su valor es  $r_{O_{2,out}}=0.2095$ , aunque en muchos casos este valor se suele aproximar a 0.21.

En cualquier caso, aunque el aumento en la cantidad de aire suministrado mejora notablemente el comportamiento general de la pila de combustible, también tiene su lado negativo; incrementar el flujo de aire implica incorporar compresores o bombas que lo impulsen hasta el interior del dispositivo, lo cual provoca un aumento en el consumo de potencia que no siempre resulta viable.

Por lo tanto, el significado del número estequiométrico cobra especial importancia en el lado del cátodo, ya que la mejora en el comportamiento de la pila que se acaba de mencionar se debe fundamentalmente a los siguientes fenómenos:

1. El aumento del flujo de aire expulsa el exceso de agua de cada célula, evitando la inundación de la membrana polimérica.
2. El aumento del flujo de aire mantiene alta la concentración de oxígeno, asegurando el suministro cuando aumenta la demanda de corriente.

Las ecuaciones que rigen la razón a la que se consumen hidrógeno y oxígeno, así como la velocidad a la que se genera el agua a la salida, se determinan mediante la ley de Faraday. De acuerdo con ella, el consumo de reactantes y la generación de agua dependen únicamente de la corriente demandada por la carga.

$$N_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad [8-2]$$

$$N_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad [8-3]$$

$$N_{H_2O} = \frac{I}{2F} \quad [8-4]$$

Donde:

- N es la velocidad de consumo de las especies (mol/s).
- I es la corriente de la pila (A).
- F es la constante de Faraday (96487 C/mol de electrones).

La razón del consumo de masa (g/s) es el siguiente:

$$m_{H_2} = \frac{I}{2F} M_{H_2} \quad [8-5]$$

$$m_{O_2} = \frac{I}{4F} M_{O_2} \quad [8-6]$$

La razón para la generación de agua (g/s) es:

$$m_{H_2O} = \frac{I}{2F} M_{H_2O} \quad [8-7]$$

Donde:

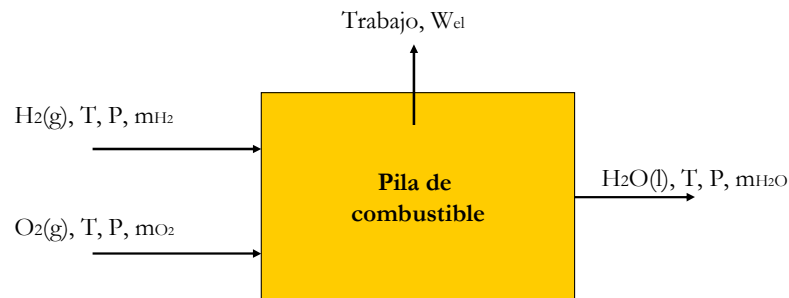
- $M_{H_2}$ ,  $M_{O_2}$  y  $M_{H_2O}$  son los pesos moleculares del hidrógeno, oxígeno y agua, respectivamente.
- $F$  es la constante de Faraday (96487 C/mol de electrones).

## 8.2. Balance de masa.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, para que una pila pueda producir electricidad, ésta tiene que alimentarse con oxidante y combustible de manera continua y a un ritmo adecuado. Del mismo modo, los productos de deshecho que se obtienen se deben extraer del sistema de manera continua para poder así obtener la mayor eficiencia posible.

Básicamente, el balance de masa de una pila de combustible requiere que la suma de la masa de las especies entrantes, sea igual a la suma de la masa de las especies salientes. En una pila con membrana de intercambio de protones, se considera que las especies entrantes son el hidrógeno, el oxígeno y el vapor de agua que pudiera estar presente en esos gases, mientras que las especies salientes son las cantidades de combustible y oxidante que no se han utilizado, así como agua en forma líquida o de vapor.

Si se da el caso de utilizar hidrógeno procedente del reformado de algún otro tipo de combustible, se pueden encontrar otro tipo de sustancias en el proceso de reacción electroquímica interna de la pila, por lo que deben ser tenidas en cuenta a la hora de realizar el balance energético. Dichas sustancias pueden ser pequeñas trazas de  $CH_4$ ,  $CO_2$  o  $CO$ .



**Figura 67:** Esquema del flujo de masas y flujo energético en una pila de combustible.

Como puede observarse en la Figura 67, el hidrógeno y el oxígeno entran en la pila de combustible a una temperatura  $T$ , presión  $P$  y en una cantidad “ $m$ ”. Una vez que estos dos elementos han reaccionado, se produce agua en unas condiciones de presión  $P$ , de temperatura  $T$  y en una cantidad “ $m$ ” [49].

Básicamente se puede afirmar que se cumple la siguiente ecuación:

$$\Sigma(m_i)_{in} = \Sigma(m_f)_{out} \quad [8-8]$$

Donde:

- “i” y “P” son las distintas especies que intervienen en la reacción.
- “m” es la cantidad de masa de una especie que interviene en la reacción (g).

De manera que para la pila de combustible de membrana de intercambio de protones, tenemos lo siguiente:

$$m_{H_2} + m_{O_2} = m_{H_2O} + W_{el} \quad [8-9]$$

Donde:

- $m_{H_2}$ ,  $m_{O_2}$ ,  $m_{H_2O}$  representan las masas de hidrógeno, oxígeno y agua que intervienen en la reacción electroquímica de la pila (g).
- $W_{el}$  es la potencia a la salida de la pila (W).

En términos generales, la ecuación anterior es perfectamente aplicable; pero como se verá más adelante en el modelado térmico, resulta ser insuficiente a la hora de hacer un buen balance energético.

La relación de flujo de masa a la entrada de la pila de combustible es directamente proporcional al número de celdas y a la corriente eléctrica que las atraviesa, de manera que la potencia eléctrica viene dada por:

$$W_{el} = n_{cell} V_{cell} I \quad [8-10]$$

Por lo que todos los flujos son directamente proporcionales a la potencia de salida, e inversamente proporcionales a la tensión de celda:

$$I \cdot n_{cell} = \frac{W_{el}}{V_{cell}} \quad [8-11]$$

Donde:

- $W_{el}$  es la potencia eléctrica a la salida de la pila (W).
- $I$  es la corriente que atraviesa las celdas de la pila (A).
- $V_{cell}$  es la tensión de celda (V).
- $n_{cell}$  es el número de celdas que constituyen el apilamiento.

### 8.2.1. Masa entrante

La masa de hidrógeno (g/s) que entra en la pila es la siguiente:

$$m_{H_2, in} = S_{H_2} \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot n_{cell} \quad [8-12]$$

Donde:

- $S_{H_2}$  es la razón estequiométrica del hidrógeno a la entrada.
- $m_{H_2}$  es el peso molecular del hidrógeno (g/mol).
- $F$  es la constante de Faraday (96487 C/mol de electrones).
- $n_{cell}$  es el número de celdas que constituyen el apilamiento.
- $I$  es la corriente que atraviesa las celdas de la pila (A).

La masa entrante de aire (g/s) en la pila es:

$$m_{aire,in} = \frac{S_{aire}}{r_{O_2}} \frac{M_{aire}}{4F} I \cdot n_{cell} \quad [8-13]$$

Donde:

- $S_{aire}$  es la razón estequiométrica del oxígeno a la entrada.
- $M_{aire}$  es el peso molecular del oxígeno (g/mol).
- $F$  es la constante de Faraday (96487 C/mol de electrones).
- $n_{cell}$  es el número de celdas que constituyen el apilamiento.
- $I$  es la corriente que atraviesa las celdas de la pila (A).
- $r_{O_2}$  es la fracción molar del oxígeno.

Ocurre a veces que se da la posibilidad de utilizar oxígeno puro en lugar de aire procedente de la atmósfera. En este caso, las únicas modificaciones en la ecuación anterior serían las de eliminar la fracción molar del oxígeno y sustituir la masa molar del aire por la del  $O_2$ . Este término se utiliza para expresar la presión parcial de este gas, es decir, la parte proporcional de oxígeno proveniente del aire que se introduce en el sistema.

Por otra parte, si se tiene en cuenta el contenido de vapor de agua a la entrada de la pila, las masas que intervienen quedan determinadas por las siguientes ecuaciones [49]:

La masa de vapor de agua (g/s) en la entrada de hidrógeno es:

$$m_{H_2OinH_2,in} = S_{H_2} \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{\varphi_{an} P_{vs(T_{an,in})}}{P_{an} - \varphi_{an} P_{vs(T_{an,in})}} I \cdot n_{cell} \quad [8-14]$$

Donde:

- $S_{H_2}$  es la razón estequiométrica del hidrógeno a la entrada.
- $m_{H_2O}$  es el peso molecular del agua (g/mol).
- $F$  es la constante de Faraday (96487 C/mol de electrones).
- $n_{cell}$  es el número de celdas que constituyen el apilamiento.
- $I$  es la corriente que atraviesa las celdas de la pila (A).
- $\varphi_{an}$  es la humedad relativa del ánodo.
- $P_{vs}$  es la presión de saturación (Pa).
- $P_{an}$  es la presión en el ánodo (Pa).
- $T_{an,in}$  es la temperatura del ánodo (K).



La masa de vapor de agua (g/s) en la entrada de oxígeno es:

$$m_{H_2OinO_2,in} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\varphi_{ca} P_{vs(T_{an,in})}}{P_{ca} - \varphi_{ca} P_{vs(T_{an,in})}} I \cdot n_{cell} \quad [8-15]$$

Donde:

- $S_{O_2}$  es la razón estequiométrica del oxígeno a la entrada.
- $M_{H_2O}$  es el peso molecular del agua (g/mol).
- $F$  es la constante de Faraday (96487 C/mol de electrones).
- $n_{cell}$  es el número de celdas que constituyen el apilamiento.
- $I$  es la corriente que atraviesa las celdas de la pila (A).
- $\varphi_{ca}$  es la humedad relativa del cátodo.
- $P_{vs}$  es la presión de saturación (Pa).
- $P_{ca}$  es la presión en el cátodo (Pa).
- $T_{an,in}$  es la temperatura del ánodo (K).
- $r_{O_2}$  es la fracción molar del oxígeno.

### 8.2.2. Masa saliente

Las ecuaciones a la salida de la pila deben responder a fenómenos tales como el consumo de reactantes, generación de agua y su transporte a través de la membrana polimérica [49]:

La masa de hidrógeno (g/s) que queda sin utilizar es:

$$m_{H_2,out} = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot n_{cell} \quad [8-16]$$

Para la salida del cátodo se pueden aplicar un conjunto de ecuaciones similares a las anteriores. La masa de oxígeno en la salida de la pila de combustible, es igual a la cantidad de oxígeno suministrada a la entrada menos la que se consume en la reacción electroquímica.

$$m_{O_2,out} = (S_{O_2} - 1) \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot n_{cell} \quad [8-17]$$

Una vez que se ha consumido parte del oxígeno contenido en el aire de entrada, la composición y condiciones del aire a la salida cambian. Desde el punto de vista energético y para el caso de las pilas de combustible se considera que el aire está compuesto únicamente de oxígeno y nitrógeno [41]. Por este motivo se deben considerar por separado las masas de ambos gases.

La masa de nitrógeno que sale del apilamiento junto con el oxígeno sobrante es la siguiente:

$$m_{N_2,out} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{1-r_{O_2,in}}{4F} I \cdot n_{cell} \quad [8-18]$$

Por lo tanto, la masa total de aire que sale del apilamiento es la suma de las cantidades anteriores de oxígeno y nitrógeno:

$$m_{Airout} = \left[ (S_{O_2} - 1)M_{O_2} + S_{O_2} \frac{1-r_{O_2,in}}{r_{O_2,in}} M_{N_2} \right] \frac{I \cdot n_{cell}}{4F} \quad [8-19]$$

Dependiendo de la cantidad de hidrógeno disponible, así como de las condiciones existentes a la salida de la pila de combustible (presión y temperatura), el agua en la salida puede estar o no en forma de vapor. La cantidad de vapor de agua a la salida del ánodo de la pila es la menor del total del flujo de agua:

$$m_{H_2O,inH_2,out,V} = \min \left[ (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{P_{vs(T_{out,an})}}{P_{an} - \Delta P_{an} - P_{vs(T_{out,an})}} I \cdot n_{cell}, m_{H_2O,inH_2,out} \right] \quad [8-20]$$

Donde:

- $P_{vs}$  es la presión de saturación (Pa).
- $P_{an}$  es la presión en el ánodo (Pa).
- $\Delta P_{an}$  es la caída de presión en el lado del ánodo, esto es, la diferencia de presión entre la entrada y la salida.

La cantidad de agua líquida, si la hubiera, es la diferencia entre la cantidad total de agua existente en la salida y el vapor de agua:

$$m_{H_2O,inH_2,out,L} = m_{H_2O,inH_2,out} - m_{H_2O,inH_2,out,V} \quad [8-21]$$

El contenido en agua a la salida del cátodo es igual a la suma del agua introducida en cada celda, más la generada en el cátodo más la cantidad total transportada a través del apilamiento:

$$m_{H_2O_m,Airout} = m_{H_2Oin,Airin} + m_{H_2Ogen} + m_{H_2OED} - m_{H_2OBD} \quad [8-22]$$

Donde:

- $m_{H_2Oin,Airout}$  es la cantidad de agua en la salida del cátodo (g/s).
- $m_{H_2Oin,Airin}$  es la cantidad de agua introducida en el cátodo para humedecer el aire (g/s).
- $m_{H_2O,gen}$  es la cantidad de agua generada en la reacción electroquímica (g/s).
- $m_{H_2OBD}$  es la cantidad de agua arrastrada por Difusión Inversa (g/s).
- $m_{H_2OED}$  es la cantidad de agua desplazada por Arrastre Electro Osmótico (g/s).

Del mismo modo que en el ánodo, el agua presente a la salida del cátodo de la pila de combustible puede estar en forma líquida o de vapor; la cantidad total de vapor de agua contenido a la salida del cátodo, es la menor del flujo total de agua:

$$m_{H_2Oin,Airout,V} = \min \left[ \left( \frac{S_{O_2} - r_{O_2,in}}{r_{O_2,in}} \right) \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{P_{vs(T_{out,an})}}{P_{ca} - \Delta P_{ca} - P_{vs(T_{out,an})}} I \cdot n_{cell}, m_{H_2Oin,Airout} \right] \quad [8-23]$$

Todas las ecuaciones anteriores representan el balance total de masa en una pila de combustible de membrana polimérica; lógicamente, estas ecuaciones variarán enormemente en función del tipo de combustible que se utilice.

Para una serie de condiciones dadas (temperatura, presión, flujo y humedad relativa), y mediante algunos parámetros estimados sobre el dimensionado de un apilamiento (corriente, caída de presión, diferencia de temperatura, arrastre electro osmótico y difusión inversa), es posible hacer una estimación de las cantidades de hidrógeno y oxígeno consumidos en una pila PEM, así como el agua necesaria para humedecer los gases reactantes y la obtenida tras la reacción electroquímica [49].



# **SEGUNDA PARTE**

## **MODELADO**



## Capítulo 9

---

# Modelado de la Gestión del Agua

### 9.1. Introducción

Como se ha ido diciendo a lo largo de este Proyecto de Fin de Carrera, la cantidad de agua contenida en la membrana polimérica influye enormemente en la resistividad eléctrica de la pila de combustible.

Aunque la problemática de la gestión del agua se ha explicado en el capítulo 6 de este trabajo, el modelado de esta parte se ha hecho en base a las ecuaciones de la sección 5.3.3.1 “Dependencia del Contenido en Agua”. Se ha hecho de este modo porque el contenido en agua del electrolito de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, tiene una relación muy estrecha con la resistencia eléctrica que el sistema ofrece al paso de la corriente.

Se ha desarrollado un modelado teórico basado en las ecuaciones que rigen el comportamiento de un sistema de este tipo. A este respecto existen modelos estáticos y dinámicos relativamente similares al descrito en este Proyecto de Fin de Carrera, que consideran constante la temperatura de funcionamiento del apilamiento y la resistencia interna total [70]. Y sin embargo, estos dos parámetros tienen una enorme influencia en las características dinámicas de tensión a la salida del apilamiento.

Soltani y Bathaee [70] han desarrollado un modelo dinámico de una pila de combustible PEM, en el que han observado que tanto la temperatura de funcionamiento del sistema como su resistencia interna total pueden cambiar radicalmente bajo diferentes condiciones de carga y presión de alimentación del hidrógeno, con lo que se puede concluir que considerar estos dos parámetros como constantes no resulta adecuado para realizar un modelo exacto de una pila de combustible PEM.

Por lo tanto, un modelo exacto requiere desarrollar un modelo dinámico del sistema, cuya complejidad se aleja mucho de los objetivos de este documento.

Para estudiar los cambios producidos en la resistividad del sistema se han considerado varios supuestos en los que la corriente demandada, la presión de suministro de los gases reactantes y la temperatura del apilamiento son constantes.

Con objeto de homogeneizar el modelado en la medida de lo posible, se ha tomado como referencia un tipo muy concreto de Pila PEM denominado Módulo Nexa, fabricado por la empresa canadiense Ballard y utilizado por Soltani y Bathae [70] en sus experimentos.. Las características de este sistema se encuentran en el Anexo 3 “El Módulo Nexa”.

El modelado de gestión del agua comienza con la difusividad de los elementos que intervienen, esto es, la capacidad que una sustancia presenta para desplazarse a través de otra bajo determinadas condiciones.

Seguidamente, se hace un estudio de los efectos que tiene la presión de suministro de los gases reactantes en la resistividad eléctrica del Nafión.

Finalmente se modela la ecuación [5-38], que es una integral que determina la resistividad total de la pila de combustible en función de sus límites de integración, que representan el espesor de la membrana polimérica.

## 9.2. Influencia de la Difusividad

Se ha visto en la sección 5.3.3.1 “Dependencia del Contenido en Agua” como la humedad del Nafión es función de la actividad del vapor de agua  $a_w$ .

Debido a la complejidad de resolución de las ecuaciones que relacionan ambos aspectos, se han utilizado las dos suposiciones siguientes para modelar las pérdidas resistivas de la Pila PEM:

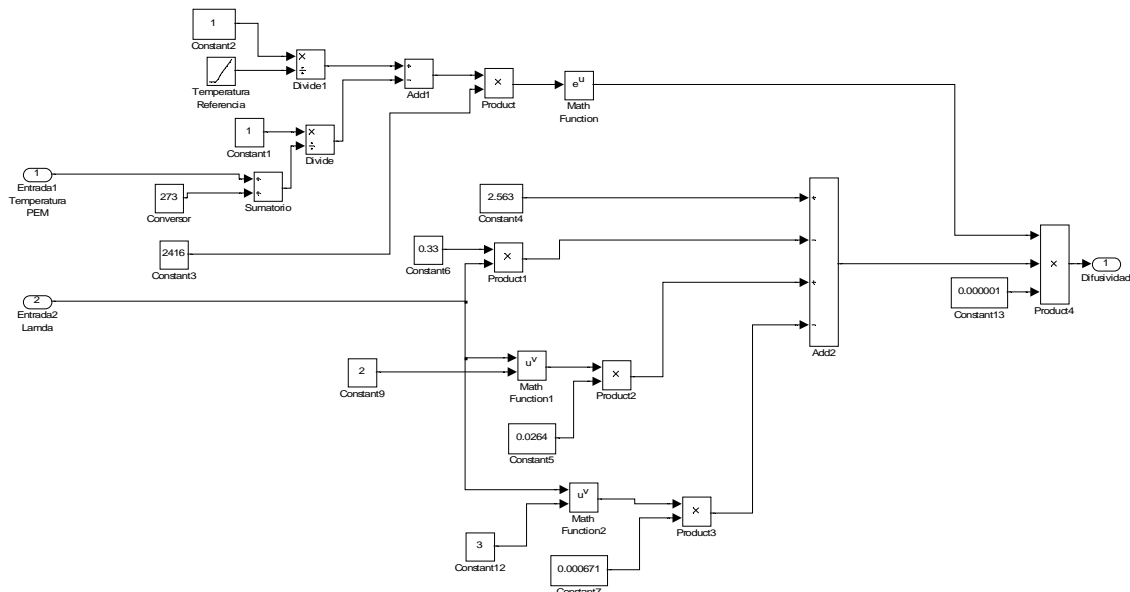
1. El contenido en agua en la membrana de Nafión varía linealmente a medida que lo hace la presión parcial del vapor de agua  $a_w$ . Para ello se utiliza la forma linealizada de la ecuación [5-36]:

$$\begin{aligned} \lambda &= 14a_w && \text{para } 0 < a_w < 1 \\ \lambda &= 12.6 + 1.4a_w && \text{para } 1 < a_w < 3 \end{aligned} \quad [9-1]$$

2. La difusividad del agua en Nafión se considera constante para cada temperatura.

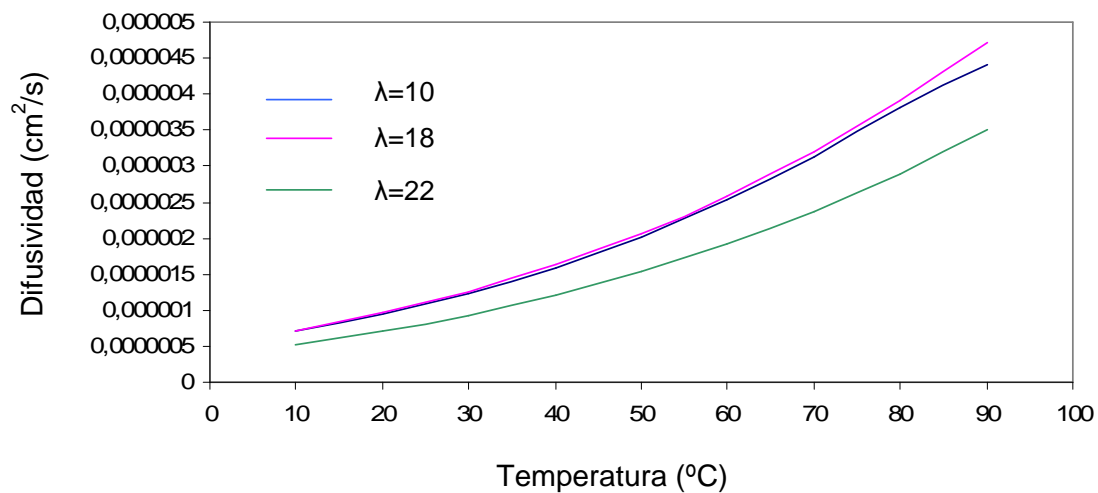
La ecuación [5-43] establece la dependencia existente entre la temperatura de funcionamiento del generador electroquímico y la difusividad del agua en Nafión. El diagrama de Simulink equivalente a esta ecuación es el mostrado en la Figura 68:





**Figura 68:** Esquema en Simulink para el modelado de la difusividad del agua en Nafión.

El cálculo de la difusividad del agua en Nafión depende de la temperatura de trabajo de la pila de combustible y de la humedad contenida en su membrana polimérica, así como de una temperatura de referencia establecida por convenio en 30°C [50]. Mediante iteraciones de los parámetros de entrada se ha obtenido una gráfica que representa la capacidad del agua para desplazarse a través de la membrana polimérica.



**Figura 69:** Difusividad del agua en Nafión en función de la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible, para varios casos de contenido en agua de la membrana.

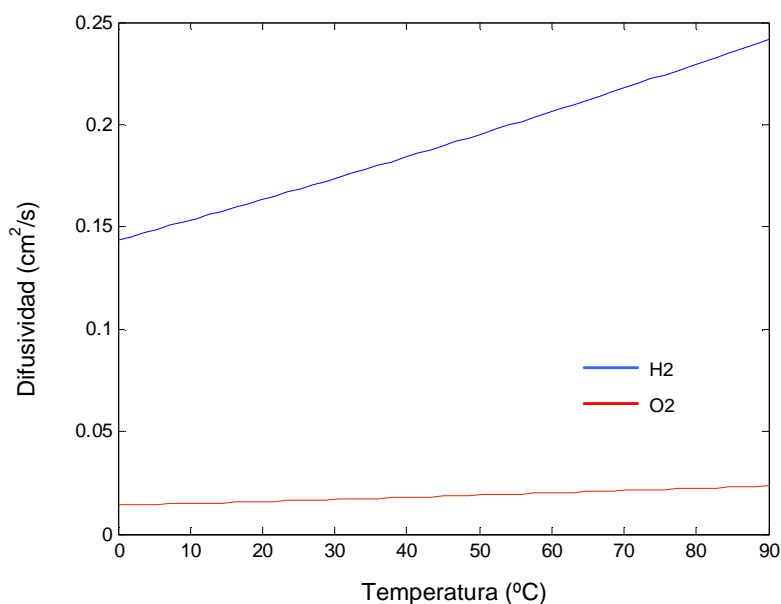
A la vista de la gráfica de la Figura 69, puede observarse como varía la difusividad del agua a medida que lo hace la temperatura.

En general, puede decirse que un aumento de la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible supone una mejora de la capacidad del agua para desplazarse a través del Nafión, lo cual, como ya se ha explicado en la parte descriptiva de este trabajo, implica una disminución general de la resistividad que el generador ofrece al paso de la corriente eléctrica.

Sin embargo, también puede observarse como el hecho de aumentar la cantidad de agua del electrolito, no siempre significa mejorar la capacidad del agua para desplazarse a través de la Pila. En este caso, el mejor dato de difusividad se obtiene para una membrana hidratada en torno al 80%, esto es,  $\lambda=18$ .

Este dato parece estar en contradicción con lo visto en el epígrafe 5.3.3 “Pérdidas Resistivas”, donde se afirma que la hidratación de la membrana polimérica de una Pila PEM es vital para que la máquina tenga un rendimiento adecuado. La explicación a estas pérdidas en la difusividad están en las propias condiciones de hidratación del electrolito; cuando  $\lambda=22$ , se considera que la pila está saturada de humedad, lo cual supone la inundación de la membrana de Nafión. En estas condiciones, la membrana polimérica absorbe humedad de manera mas lenta hasta llegar a las condiciones de saturación.

Por lo tanto, para cada condición, existe un equilibrio entre los factores que intervienen en el funcionamiento del generador electroquímico.



**Figura 70:** Difusividad del hidrógeno y del oxígeno en Nafión en función de la variación de la temperatura.

Con la difusividad del hidrógeno y del oxígeno en agua ocurre algo similar. Las ecuaciones [5-46] y [5-47] describen la capacidad de una especie química para desplazarse a través de otra.

Para el caso de las pilas de combustible, la única variable determinante es la temperatura de funcionamiento del dispositivo, aunque en el modelado se han tenido en cuenta las condiciones límite a partir de las cuales el comportamiento físico de las especies químicas deja de considerarse lineal.

Dichas condiciones son las que se detallan en la siguiente tabla:

Sustancia	Peso Molecular (g)	Temp. Crítica (K)	Pres. Crítica (atm)
H <sub>2</sub>	2.016	33.3	12.80
AIRE	28.964	132.4	37.0
N <sub>2</sub>	28.013	126.2	33.5
O <sub>2</sub>	31.999	154.4	49.7
CO	28.010	132.9	34.5
CO <sub>2</sub>	44.010	304.2	72.8
H <sub>2</sub> O	18.015	647.3	217.5

**Tabla 9:** Condiciones críticas para diversas sustancias

La difusividad del hidrógeno y del oxígeno a través del agua contenida en el electrolito de las pilas de combustible PEM, es importante de cara a los fenómenos de arrastre electro osmótico y de difusión inversa, ambos explicados en la sección 5.3.3.1 “Dependencia del contenido en agua”.

A la vista de la Figura 70, se puede comprobar que para temperaturas que varían entre los 0°C y los 90 °C, tanto la difusividad del oxígeno como la del hidrógeno a través del agua varían de forma lineal. Un aumento de la temperatura favorece el desplazamiento de ambos gases reactantes a través de la membrana polimérica, aumentando, por lo tanto, la conductividad eléctrica general del sistema.

Como cabía esperar, el hidrógeno presenta mayor facilidad de desplazamiento que el oxígeno, hecho debido fundamentalmente al reducido tamaño de las moléculas de este gas.

### 9.3. Influencia de la Presión de Suministro

La capacidad de los gases reactantes para desplazarse a través de la membrana de Nafion en una Pila PEM, también está condicionada a la presión total de suministro. Por lo tanto, para la realización del modelado se hace necesario establecer una relación entre el contenido en agua de la membrana, la presión de suministro de cada uno de los gases reactantes, actividad del agua, contenido en agua de la membrana y difusividad de cada especie a través de ella. Debido a las distintas propiedades que existen entre el hidrógeno y el oxígeno, dicha relación es distinta para cada uno de los electrodos:

$$\lambda_a = 14a_{wa} = 14 \frac{p^c}{p_{sat}} \left( x_{H_2O(a)} - t^A \frac{\alpha j R T}{2 F p^A D_{H_2, H_2O}^{eff}} \right) \quad [9-2]$$

$$\lambda_c = 12.6 + 1.4a_{wc} = 12.6 + 1.4 \frac{p^c}{p_{sat}} \left( x_{H_2O(c)} - t^C \frac{(1 + \alpha) j R T}{2 F p^C D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right) \quad [9-3]$$

Donde:

- $p^c$  y  $p^a$  son las presiones de alimentación en el cátodo y en el ánodo (atm).
- $t^c$  y  $t^a$  son los espesores del cátodo y del ánodo, respectivamente (cm).
- $P_{sat}$  es la presión de saturación para cada temperatura (atm).
- $\lambda_c$  y  $\lambda_a$  es el contenido en agua del cátodo y el ánodo, respectivamente.
- $D_{O_2, H_2O}^{eff}$  y  $D_{H_2, H_2O}^{eff}$  representan la difusividad efectiva del oxígeno y el hidrógeno en agua ( $cm^2/s$ ).
- $x_{H_2O(c)}$  y  $x_{H_2O(a)}$  es la fracción molar de agua en el cátodo y el ánodo, respectivamente.
- $\alpha$  es un término adimensional que representa las moléculas de agua que son arrastradas con cada protón. Se debe averiguar su valor mediante iteraciones.

La resistividad total que la pila de combustible ofrece al paso de la corriente eléctrica también está condicionada al grosor de su membrana polimérica. Suponiendo que el inicio de membrana está en el lado del ánodo y que el final está en el lado del cátodo, se puede resolver la ecuación [5-38]. Se trata de una integral que representa la resistividad total al paso de la corriente en función de la conductividad de ésta.

Los límites de la integral son  $z=0$  para el inicio de membrana, y  $z=n$  para el final, entendiéndose como  $n$  el espesor total del Nafión para la Pila PEM.

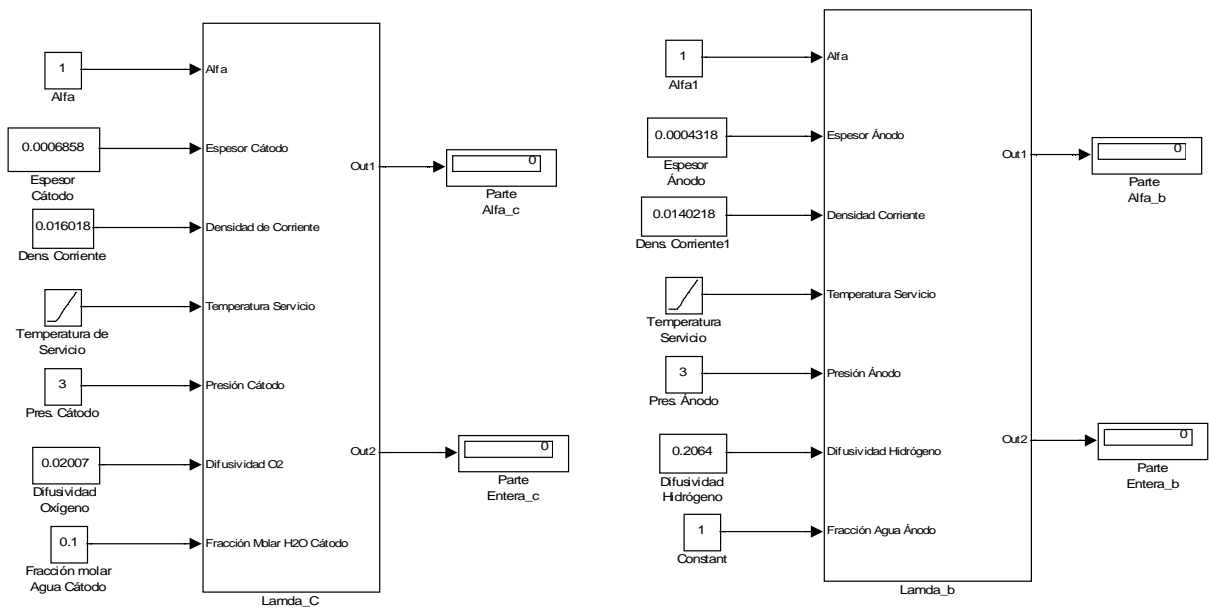
Para modelar la resistividad total que ofrece una pila PEM al paso de la corriente eléctrica, se ha diseñado un algoritmo mediante Simulink basado en las siguientes ecuaciones:

- [5-34]; Humedad relativa o actividad del agua.
- [5-35]; Presión de saturación para cada temperatura.
- [5-36]; Contenido en agua para cada caso de actividad del agua.
- [5-37]; Conductividad de la membrana en función del contenido en agua y de la temperatura..
- [5-38]; Integral de cálculo de resistividad total.
- [5-39]; Coeficiente de arrastre electro osmótico.
- [5-42]; Flujo de agua en el interior de la membrana.
- [5-43]; Difusión del agua en Nafión.
- [5-45]; Cantidad de agua que atraviesa la membrana.
- [5-46]; Difusividad efectiva de los gases reactantes.
- [4-47]; Difusividad nominal de los gases reactantes.

Antes de proceder a ningún cálculo de resistividad, es necesario calcular el valor de dos incógnitas que se han nombrado con anterioridad:

1. El término  $C$ , obtenida al integrar la ecuación [5-44] para llegar a la expresión de la cantidad de agua que atraviesa la membrana polimérica.
2. El término  $\alpha$ , indicador de las moléculas de agua arrastradas por cada protón de hidrógeno.

Dada la dificultad para obtener estos valores, se ha desarrollado un modelo de Simulink que establece una relación entre las ecuaciones [9-2] y [9-3] con la expresión [5-45].



**Figura 71:** Diagrama Simulink para el cálculo intermedio de factores intervinientes en la resistividad de una pila de combustible PEM.

En el diagrama equivalente de Simulink es necesario trabajar con los siguientes datos de entrada:

- Espesor del ánodo y del cátodo (cm).
- Densidad de corriente para cada uno de los electrodos ( $A/cm^2$ ).
- Temperatura de servicio de la pila de combustible (K).
- Difusividad de cada uno de los gases reactantes ( $cm^2/s$ ).
- Fracción molar del agua en cada uno de los dos electrodos.
- Valor de  $\alpha=1$ .

Se ha igualado el valor de  $\alpha$  a 1 para anular su influencia en las ecuaciones del modelado. De este modo se obtiene unos valores de salida ( $\lambda_b$  y  $\lambda_c$ ), que son reintroducidos en el modelo final de resistividad para obtener un valor final de pérdidas por resistencia en la pila de combustible. El esquema Simulink para el modelado final de resistividad, se describe en la figura 75.

Como ya se ha dicho en la introducción del presente capítulo, las densidades de corriente de cada electrodo se han tomado de las características del Módulo Nexa de Ballard, especificadas en el Anexo 3 de este Proyecto de Fin de Carrera.

Suponiendo una corriente nominal de 46 A, y sabiendo que el Módulo Nexa consta de 47 celdas conectadas en serie, se ha considerado que toda la corriente se reparte por cada una de esas 47 celdas. Para ello se ha tenido en cuenta el área de contacto entre la superficie catalizada del ánodo y los conductos de la capa de difusión de gases. Del mismo modo y en base a la información encontrada al respecto, se ha considerado una fracción molar de 0.1 moles de agua en ambos electrodos [41][50].

Debido a la inexistencia de información sobre el espesor de la membrana polimérica en el manual de usuario del Módulo Nexa, se han considerado los ejemplos prácticos de O'Hayre [50], tomando para ello un espesor de membrana de 125  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con la documentación extraída del manual de usuario del Módulo Nexa, se ha fijado la temperatura de funcionamiento del sistema en 65 °C. Se ha procedido a realizar varias iteraciones en función de las presiones de suministro de los gases reactantes en ambos electrodos divididas en dos partes fundamentales:

1. Se mantiene fija la presión del ánodo y se varía la del cátodo.
2. Se mantiene fija la presión del cátodo y se varía la del ánodo.

Los resultados obtenidos de tales iteraciones se muestran en las siguientes tablas en  $\Omega/\text{cm}^2$ . Para la primera de ellas se han establecido presiones constantes para el cátodo de 1, 1.3, 2 y 3 kPa, mientras que se ha variado la presión del ánodo entre 0.1 y 3 kPa para cada uno de los casos del cátodo.

Presión Ánodo (kPa)	Resistividad (Cátodo 1 kPa)	Resistividad (Cátodo 1,3 Kpa)	Resistividad (Cátodo 2 kPa)	Resistividad (Cátodo 3 kPa)
0,1	2,41	2,422	2,454	2,505
0,2	1,167	1,77	1,177	1,188
0,3	0,7701	0,7713	0,6884	0,7794
0,5	0,4585	0,4589	0,46	0,4616
0,8	0,2853	0,2854	0,2854	0,2865
1,1	0,207	0,2071	0,2054	0,2077
1,13	0,2015	0,2016	0,2018	0,2021
1,15	0,198	0,1981	0,1983	0,1986
1,7	0,1337	0,1338	0,1339	0,134
1,9	0,1196	0,1197	0,1197	0,1198
2,3	0,09874	0,09874	0,09881	0,09888
2,6	0,08734	0,08736	0,0874	0,08746
2,8	0,08106	0,08107	0,08111	0,07621
3	0,07566	0,07939	0,0757	0,07574

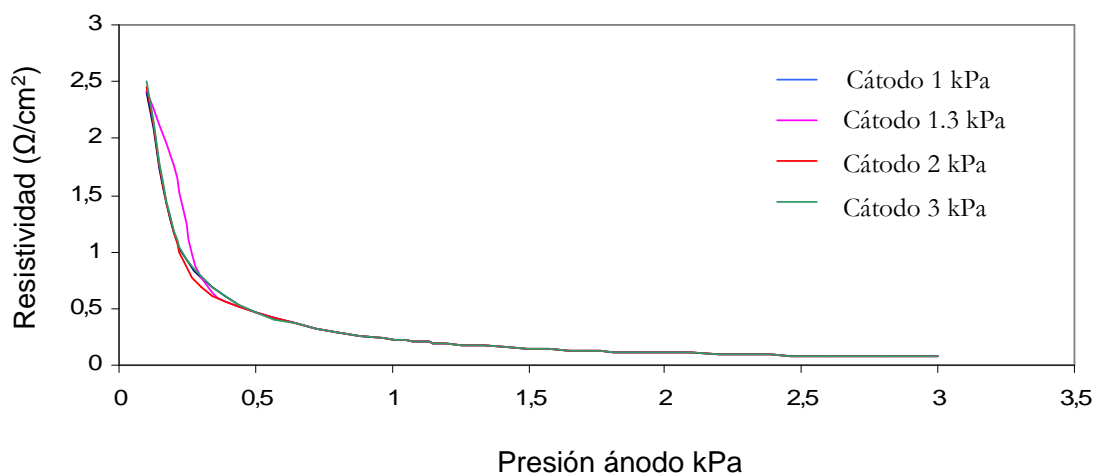
**Tabla 10:** Resistividad de una célula de combustible para diversas condiciones de presión del ánodo y del cátodo. el modelado se ha realizado simulando unas condiciones de 65°C. Las resistividades están tabuladas en  $\Omega/\text{cm}^2$ .

Del mismo modo y para la segunda opción, se ha mantenido constante la presión del ánodo para 1, 1.3, 2 y 3 kPa, mientras que se ha variado la presión de alimentación del oxígeno del cátodo entre 0.1 y 3 kPa para cada uno de los casos del ánodo.

Presión Cátodo (kPa)	Resistividad (Ánodo 1 kPa)	Resistividad (Ánodo 1,3 kPa)	Resistividad (Ánodo 2 kPa)	Resistividad (Ánodo 3 kPa)
0,1	0,2283	0,1753	0,1137	0,0757
0,2	0,2279	0,175	0,1136	0,07565
0,3	0,2278	0,175	0,1135	0,07563
0,5	0,2277	0,175	0,1135	0,07564
0,8	0,2278	0,175	0,1136	0,07565
1,1	0,2279	0,1751	0,1136	0,07566
1,13	0,2279	0,1751	0,1136	0,07566
1,15	0,2279	0,1751	0,1136	0,07566
1,7	0,2281	0,1752	0,1136	0,07568
1,9	0,2282	0,1752	0,1137	0,07568
2,3	0,2283	0,1753	0,1137	0,07571
2,6	0,2285	0,1754	0,1137	0,07572
2,8	0,2285	0,1754	0,1137	0,07573
3	0,2286	0,1755	0,1138	0,07574

**Tabla 11:** Resistividad de una célula de combustible para diversas condiciones de presión del ánodo y del cátodo. El modelado se ha realizado simulando unas condiciones de 65°C. Las resistividades están tabuladas en  $\Omega/\text{cm}^2$ .

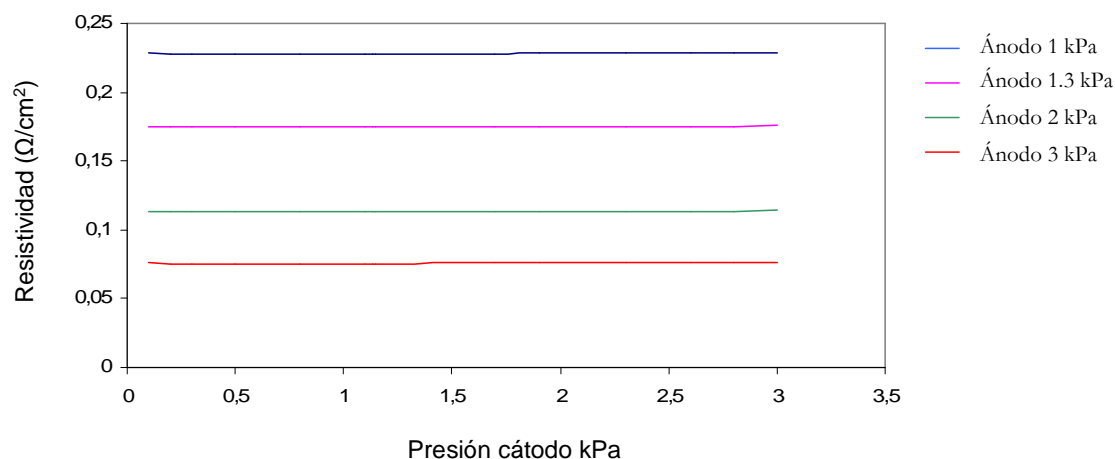
La representación gráfica de las dos tablas anteriores muestran la variación de la resistencia ofrecida por la membrana polimérica de una pila de combustible PEM, en función de las variaciones de presión de alimentación de cada uno de sus electrodos y a una temperatura de funcionamiento de 65°C.



**Figura 72:** Variación de la resistividad de una célula de combustible frente a la presión de suministro de hidrógeno, para presiones fijas del cátodo.

La Figura 72 muestra el caso de variación de resistividad de la Pila PEM cuando se mantiene constante la presión del cátodo y se modifica la del ánodo. Se puede observar

como el aumento de presión de alimentación de hidrógeno disminuye notablemente la resistividad de la pila. También es de notar que las variaciones de presión de suministro de oxígeno apenas influyen en este comportamiento (Figura 73).



**Figura 73:** Variación de la resistividad de una célula de combustible frente a la presión de suministro de oxígeno, para presiones fijas del ánodo.

Como se ha comentado en la parte descriptiva de este Proyecto de Fin de Carrera, las reacciones químicas que se producen en el ánodo son más rápidas que las del cátodo, con lo que un aumento de presión en el lado del ánodo aumenta la cantidad de hidrógeno suministrado y, con ello, la probabilidad de que éste reaccione con el oxígeno del cátodo.

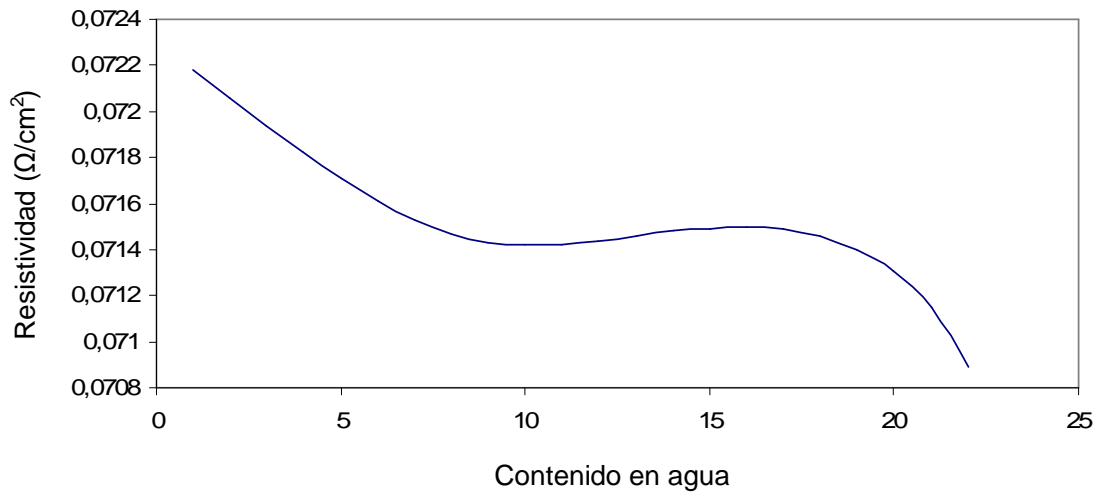
Como es lógico, la presencia de oxígeno en cantidad suficiente es fundamental para que se produzcan dichas reacciones.

Por otra parte, a la vista de la Figura 73, puede comprobarse que, para presiones constantes de suministro de hidrógeno en el ánodo, las variaciones de presión en el cátodo apenas tienen influencia en la variación de la resistividad de la pila de combustible; si bien puede incluso decirse que permanece constante ante los cambios de presión en el suministro de oxígeno. Este fenómeno tiene la misma explicación que el caso anterior, donde se modificaba la presión del ánodo mientras se mantenía constante la del cátodo. Sencillamente, hay un exceso de hidrógeno que no puede reaccionar con oxígeno para producir electricidad.

Los datos de los casos anteriores se han obtenido para unas condiciones estándar de funcionamiento del Módulo Nexa de Ballard. Dada la cantidad de variables que intervienen en todos los procesos, en el modelado general de resistividad se ha mantenido constante el factor de contenido en agua del Nafión en un valor  $\lambda = 10$ , esto es, en torno a un 45% de contenido en humedad.

La Figura 74 muestra la variación en la resistividad de la Pila en función del contenido en agua del electrolito. Para una corriente nominal de 46 A (nominal de funcionamiento del Módulo Nexa de Ballard), un aumento general en el contenido en agua disminuye la resistividad del generador electroquímico. Sin embargo, puede observarse la existencia de cierta estabilidad en la resistividad para valores de humedad de entre  $\lambda = 10$  y  $\lambda = 18$ .





**Figura 74:** Variación de la resistividad de una célula de combustible en función de su contenido en agua.

Se ha visto en la Figura 69 como la difusividad del agua en Nafión, esto es, la facilidad del agua para desplazarse a través del electrolito, aumenta en general con el incremento de temperatura y del contenido en agua de la membrana. Para condiciones de humedad total ( $\lambda=22$ ), la difusividad aumenta ligeramente debido a la disminución de la capacidad del electrolito para absorber más humedad, lo cual no significa necesariamente que la resistividad aumente.

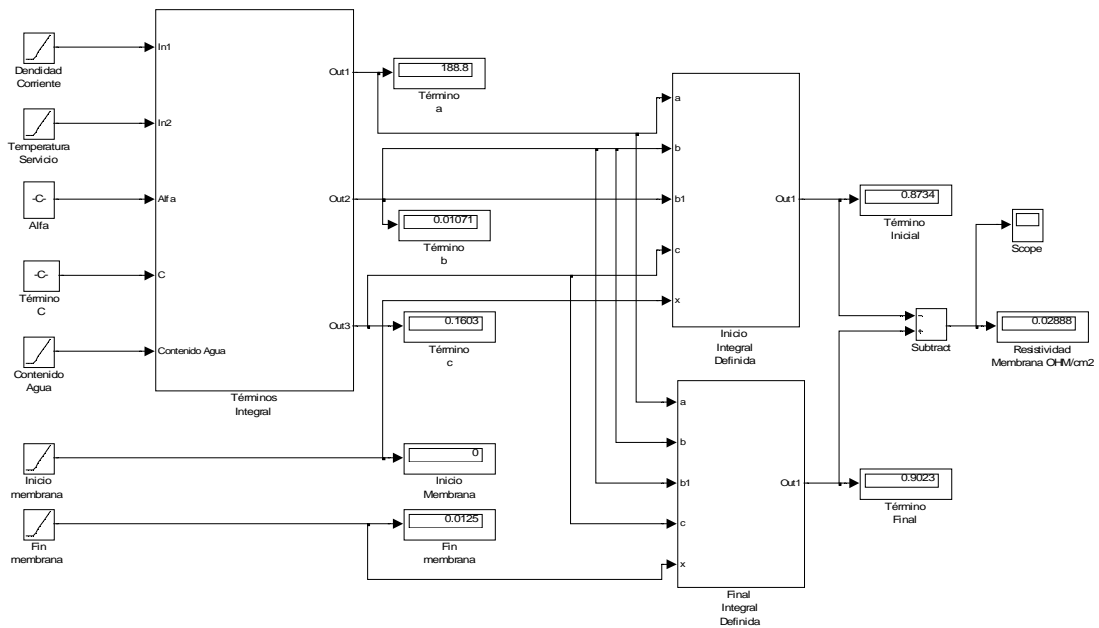
La cantidad de humedad que puede absorber el Nafión no es siempre la misma debido a imperfecciones en los procesos de fabricación, pero siempre giran entorno al mismo valor. Si el agua contenida en el electrolito inunda los electrodos, la producción de electricidad por parte de la pila de combustible podría llegar incluso a detenerse.

#### 9.4. Modelado

Como se ha comentado antes, la ecuación [5-38] es la integral definida a partir de la cual se puede obtener la resistividad de la Pila PEM. El esquema del modelo que se ha desarrollado en Simulink es el que aparece en la Figura 75.

Como puede observarse, consta básicamente de tres subsistemas que intervienen en el desarrollo de la integral definida. Estos subsistemas son los siguientes:

- Términos de la Integral.
- Inicio Integral Definida
- Final Integral definida.



**Figura 75:** Esquema Simulink para el cálculo de la resistividad de una pila de combustible PEM.

En el subsistema Términos de la Integral intervienen los diferentes elementos que forman parte de la ecuación. La integral [5-38] responde a un esquema de resolución como el indicado a continuación:

$$R_m = \int_0^g \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} \Rightarrow \int \frac{dz}{b + ce^{az}} = \frac{z}{b} - \frac{1}{ab} \ln(b + ce^{az}) \quad [9-4]$$

Cada uno de los términos de la integral varían en función de los parámetros de entrada, pero el esquema de resolución es siempre el mismo.

Los parámetros de entrada considerados son los siguientes:

- Densidad de Corriente (A/cm<sup>2</sup>).
- Temperatura de servicio (°C).
- Término  $\alpha$ .
- Término C.
- Contenido en agua de la membrana.
- Inicio de la membrana (cm).
- Final de la membrana (cm).

Los términos  $\alpha$  y C son los calculados para las distintas iteraciones de presión de ánodo y cátodo de las Tablas 10 y 11, y se muestran a continuación:

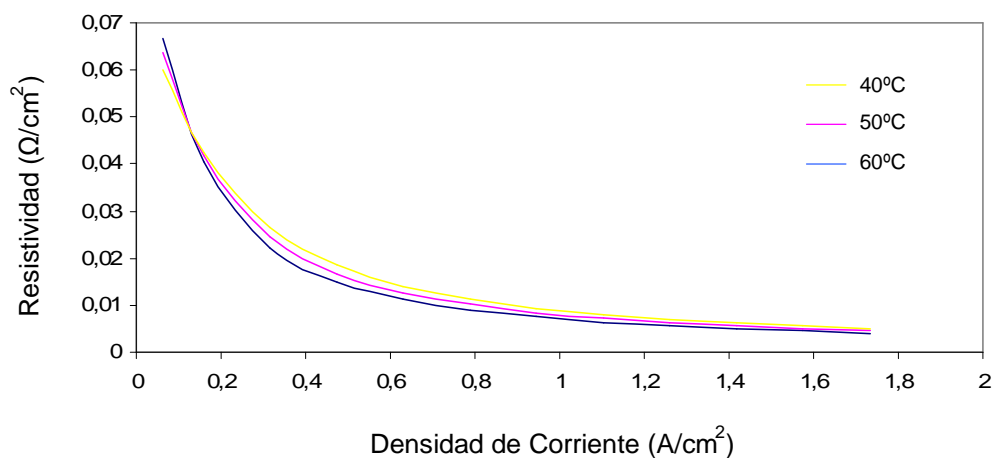
<b>Presión Ánodo (kPa)</b>	<b>ALFA(1)</b>	<b>C(1)</b>	<b>ALFA(1,3)</b>	<b>C(1,3)</b>	<b>ALFA(2)</b>	<b>C(2)</b>	<b>ALFA(3)</b>	<b>C(3)</b>
0,1	0,5151	-1,5400	0,5589	-1,7317	0,67012	-2,2174	0,83548	-2,9401
0,2	0,5078	-0,7966	0,5517	-0,9885	0,6629	-1,4744	0,82834	-2,1972
0,3	0,5006	-0,0539	0,5445	-0,2460	0,6557	-0,7321	0,8212	-1,4550
0,5	0,4861	1,4314	0,5301	1,2390	0,6414	0,75249	0,8069	0,0293
0,8	0,4643	3,6605	0,5085	3,4675	0,6199	2,9804	0,7855	2,2569
1,1	0,4426	5,8896	0,4868	5,6961	0,59846	5,2084	0,7641	4,4845
1,13	0,4404	6,1121	0,4847	5,9185	0,5963	5,4308	0,7619	4,7068
1,15	0,4389	6,2614	0,4832	6,0679	0,5948	5,5801	0,7605	4,8561
1,7	0,3991	10,3457	0,4436	10,1512	0,5554	9,6622	0,7212	8,9376
1,9	0,3846	11,8290	0,4292	11,6341	0,5411	11,1445	0,7070	10,4199
2,3	0,3555	14,8060	0,4003	14,6104	0,5124	14,1203	0,6784	13,3949
2,6	0,3338	17,0309	0,3787	16,8348	0,4909	16,3441	0,6570	15,6183
2,8	0,3192	18,5246	0,3642	18,3282	0,4765	17,8370	0,6427	17,1110
3	0,3047	20,0079	0,3498	19,8111	0,4622	19,3196	0,6284	18,5933

**Tabla 12:** Datos provenientes de iteraciones modeladas a partir de variaciones de presión en el ánodo, para presiones fijas del cátodo. Los valores entre paréntesis de los elementos ALFA y C son las presiones del cátodo medidas en kPa.

<b>Presión Cátodo (kPa)</b>	<b>ALFA(1)</b>	<b>C(1)</b>	<b>ALFA(1,3)</b>	<b>C(1,3)</b>	<b>ALFA(2)</b>	<b>C(2)</b>	<b>ALFA(3)</b>	<b>C(3)</b>
0,1	0,6489	4,2767	0,6211	6,5320	0,5563	11,7984	0,4638	19,3126
0,2	0,4492	5,1496	0,42515	7,3888	0,3689	12,6175	0,2887	20,0780
0,3	0,4062	5,3376	0,3831	7,5724	0,3293	12,7906	0,2525	20,2363
0,5	0,3959	5,3827	0,3736	7,6141	0,3215	12,8246	0,2472	20,2593
0,8	0,4233	5,2626	0,4014	7,4923	0,3503	12,6987	0,2774	20,1275
1,1	0,4640	5,0847	0,4423	7,3136	0,3916	12,5182	0,3193	19,9443
1,13	0,4684	5,0655	0,4467	7,2944	0,3961	12,4988	0,3238	19,9248
1,15	0,4714	5,0523	0,4497	7,2811	0,3991	12,4855	0,3268	19,9114
1,7	0,5569	4,6787	0,5354	6,9068	0,4851	12,1097	0,4133	19,5335
1,9	0,5892	4,5377	0,5677	6,7658	0,5174	11,9683	0,4457	19,3916
2,3	0,6549	4,2506	0,6334	6,4784	0,5833	11,6805	0,5118	19,1031
2,6	0,7045	4,0337	0,6831	6,2614	0,6330	11,4634	0,5616	18,8855
2,8	0,7380	3,8875	0,7165	6,1152	0,6665	11,3168	0,5951	18,7389
3	0,7712	3,7423	0,7498	5,9699	0,7000	11,1705	0,6284	18,5933

**Tabla 13:** Datos provenientes de iteraciones modeladas a partir de variaciones de presión en el cátodo, para presiones fijas del ánodo. Los valores entre paréntesis de los elementos ALFA y C son las presiones del ánodo medidas en kPa.

Los subsistemas Inicio Integral Definida y Final Integral Definida son los que calculan los términos inicial y final de la integral, en función del espesor del electrolito. Para ello, se toma el valor 0cm para el inicio de membrana polimérica (Ánodo), y 0.0125 cm para el final (Cátodo).

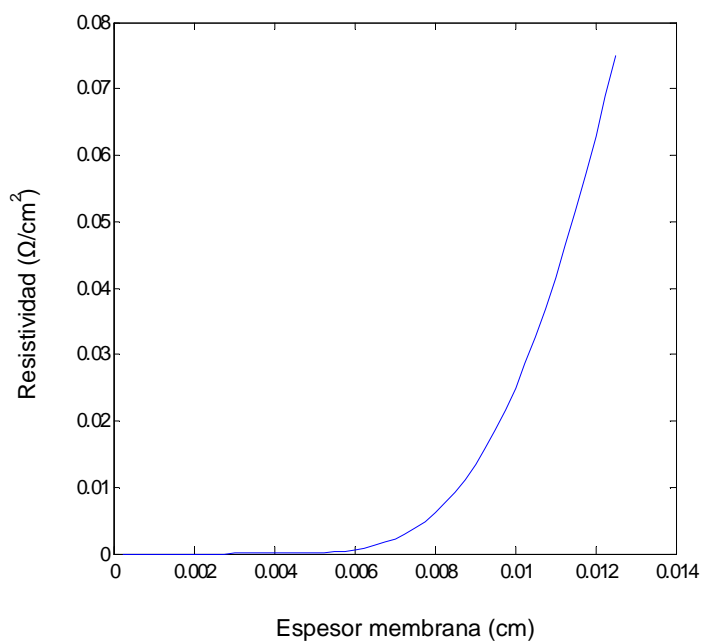


**Figura 76:** Resistividad de celda de una pila de combustible PEM, en función de la densidad de corriente que la atraviesa.

La Figura 76 muestra la variación de la resistividad de una pila de combustible PEM en función de la densidad de corriente que circula por ella.

A la vista de las ecuaciones [8-2] y [8-3], se comprueba la influencia que tiene la densidad de corriente demandada por una carga conectada al generador electroquímico. Para unas condiciones dadas de presión de suministro, contenido en agua y temperatura de funcionamiento, un incremento en la demanda de corriente no hace sino disminuir la resistividad total del dispositivo.

Esto es así para cada temperatura, ya que ésta también influye en la resistividad total que el sistema ofrece al paso de la corriente eléctrica.



**Figura 77:** Variación de la resistividad de celda de una pila de combustible PEM en función del grosor de la membrana polimérica.

La Figura 77 muestra la variación de la resistividad en función del espesor total de la membrana polimérica de Nafión.

Como cabía esperar, la resistividad aumenta cuando lo hace el grosor del electrolito. esto es así sencillamente porque cuanto más distancia tiene que recorrer la corriente, mayor resistencia se va a encontrar a su paso.



## *Capítulo 10*

---

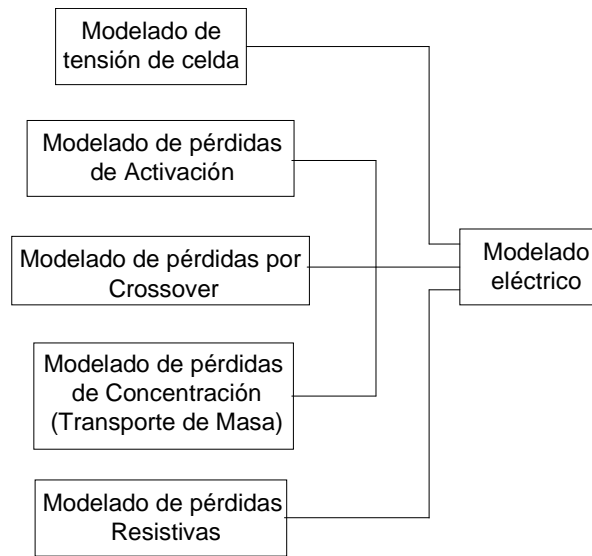
# *Modelado de la Parte Eléctrica*

### **10.1. Introducción**

De los tres capítulos dedicados al modelado de la pila de combustible PEM, el mas complicado de todos ellos es el referente a la parte eléctrica. En concreto, la parte de pérdidas resistivas es la mas compleja debido fundamentalmente a la naturaleza de las ecuaciones que intervienen (logarítmicas, exponenciales y diferenciales), y, sobre todo, al elevado número de variables que intervienen en ellas. Tan es así, que ciertos aspectos del modelado de las pérdidas resistivas tiene mucho que ver con el de pérdidas de concentración. Las Pérdidas Resistivas como tales se han modelado en el capítulo anterior, aunque en la sección 10.6 se hace una comparación entre este modelado y los resultados experimentales obtenidos por Soltani y Bathaee [70] sobre el Módulo Nexa.

Existen variables cuya modificación apenas influye en el comportamiento de la pila de combustible, y otras cuya variación cambia completamente el resto de parámetros. Sobre todo en lo que se refiere al modelado de pérdidas resistivas hay ecuaciones y suposiciones que solo son válidas para ciertas condiciones de funcionamiento y de características físicas del generador electroquímico.

Tanto para el modelado de la parte eléctrica como para el resto de secciones, se ha considerado una corriente nominal demandada de 46A, aunque el sistema puede llegar a los 70A (de acuerdo con las especificaciones del manual de usuario del Módulo Nexa [71]). El módulo cuenta con un total de 47 celdas conectadas en serie, cada una de ellas con una superficie efectiva de contacto de  $51.76 \text{ cm}^2$ , de manera que la corriente se reparte por igual por todas las superficies dando como resultado una densidad de corriente dependiente de la total demandada por la carga. Como se ha dicho en la parte descriptiva de este Proyecto de fin de Carrera, la densidad de corriente se mide en  $\text{A/cm}^2$ .



**Figura 78:** Esquema resumen del modelado eléctrico de la Pila PEM.

El modelado de la parte eléctrica, como tal, se va a realizar en base al esquema de la Figura 78. Primeramente se va a proceder a realizar un diagrama en Simulink que modele el comportamiento del efecto Crossover. Este efecto es parte integrante de las pérdidas de activación y de concentración, por lo que se ha tenido en cuenta a la hora de desarrollar estos dos últimos modelos.

La tensión de celda es constante para cada temperatura, y las pérdidas resistivas tienen en cuenta factores distintos al resto de partes integrantes del modelado eléctrico final. Ambas son independientes de los efectos del crossover.

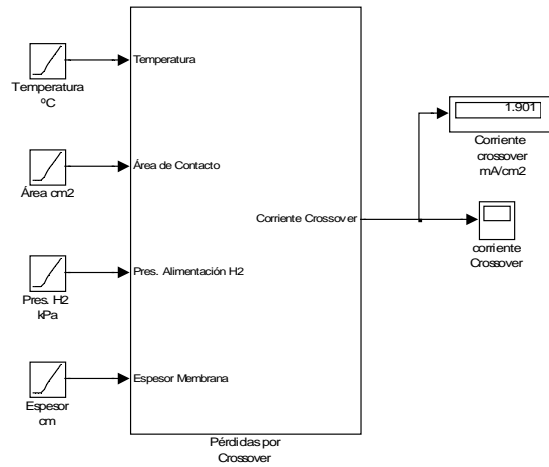
## ***10.2. Modelado de las Pérdidas por Efecto Crossover***

De acuerdo con lo explicado en la sección 3.2.1 “Corrientes Internas o Crossover”, y en la sección 5.3.2 “Pérdidas por efecto Crossover”, siempre que se pone en marcha una pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones se produce un pequeño consumo extra de hidrógeno que hace que el rendimiento del sistema sea ligeramente menor de lo esperado. Es más, este fenómeno se produce incluso con el sistema parado, por lo que es recomendable desconectar la alimentación de combustible si no se quiere que éste se desperdicie.

Dicho consumo se denomina Efecto Crossover, y no produce electricidad a su paso por el apilamiento.

El Efecto Crossover depende de factores tales como la presión de suministro del hidrógeno, la temperatura de funcionamiento, el espesor de la membrana polimérica y el área de contacto con las superficies catalizadas, y las ecuaciones que rigen su comportamiento son básicamente la Difusividad ([5-24]), y la velocidad de propagación ([5-27]). Mediante modificaciones en las variables que intervienen en el comportamiento de este efecto, se puede optimizar la corriente de pérdidas por Crossover.

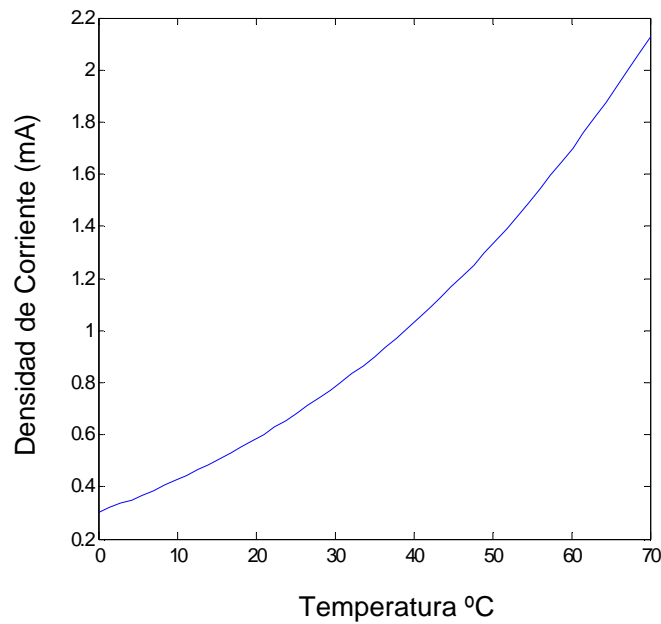




**Figura 79:** Diagrama Simulink para el modelado del Efecto Crossover en una pila PEM.

Para modelar el comportamiento de la Corriente de Pérdidas por Efecto Crossover, se han tomado los datos del Anexo 3, donde se especifican las condiciones de funcionamiento nominal del Módulo Nexa. En concreto, se han considerado los siguientes supuestos:

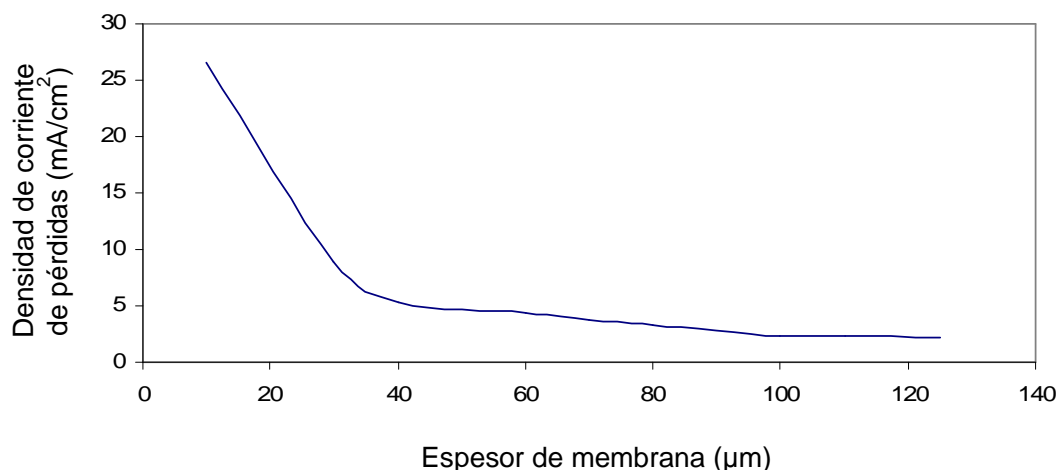
- Temperatura de funcionamiento: 65°C.
- Área de contacto: 51.76 (cm<sup>2</sup>).
- Presión de suministro de hidrógeno: 300 kPa.
- Espesor de la membrana: 0.0125 cm.



**Figura 80:** Corriente de pérdidas por efecto Crossover frente a la variación de la temperatura.

La Figura 80 muestra la variación de la corriente de pérdidas por Crossover en función de la temperatura de funcionamiento. Puede observarse como la corriente de pérdidas aumenta a medida que lo hace la temperatura de funcionamiento del sistema.

Esto se debe a la parte exponencial de la ecuación [5-24], la cual aumenta la facilidad del hidrógeno para desplazarse a través de la membrana polimérica a medida que lo hace la temperatura de servicio.

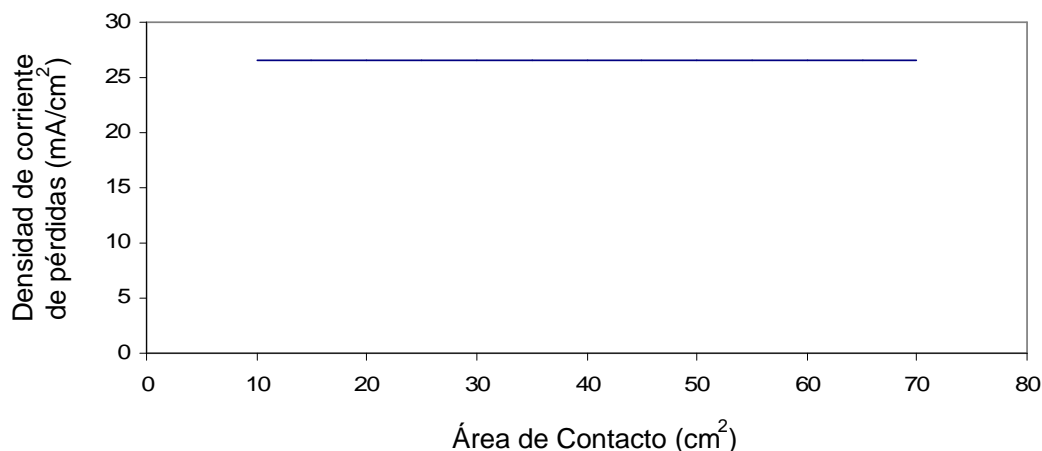


**Figura 81:** Corriente de pérdidas por efecto Crossover frente a la variación del espesor de la membrana polimérica.

La velocidad de propagación del gas hidrógeno en el interior de la membrana de Nafion depende del espesor de ésta. Tal dependencia establece que cuando aumenta el grosor del electrolito, la velocidad disminuye. Esta consecuencia es lógica, ya que cuanto mas distancia tiene que recorrer el gas, mayor resistencia se encuentra a su paso.

A la vista de la ecuación [5-28], cuando disminuye la velocidad de propagación, también se reduce la intensidad de corriente de pérdidas que se produce.

Este fenómeno puede verse en la Figura 81, donde se representa la disminución de las Pérdidas por Efecto Crossover cuando aumenta el grosor del electrolito.

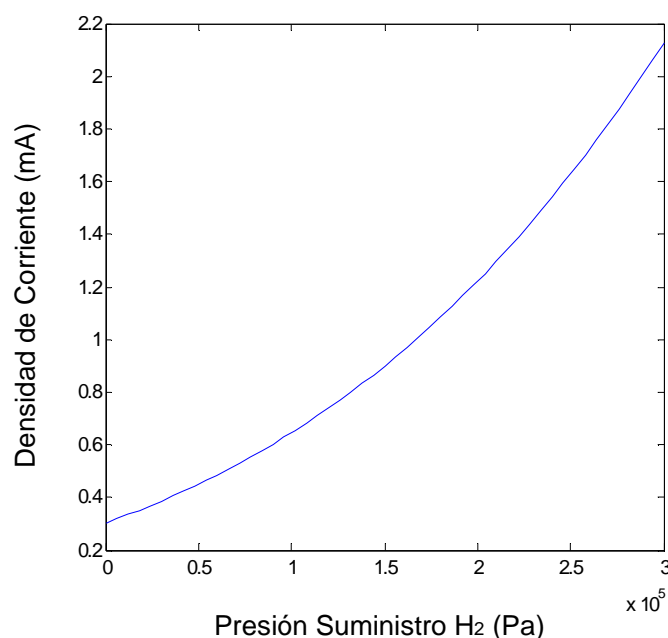


**Figura 82:** Corriente de pérdidas por efecto Crossover frente a la variación del área de contacto activa del ánodo.

La Figura 82 muestra el comportamiento de la corriente de pérdidas según la variación del área de contacto.

La corriente permanece constante para cada condición de funcionamiento porque la ecuación de velocidad de propagación del hidrógeno a través del Nafión ([5-27]), tiene a la superficie de contacto como parte integrante del numerador, mientras que la corriente de pérdidas ([5-28]), tiene esta misma superficie en el denominador. Por este motivo, la variación de la superficie de contacto con los electrodos catalizados no tiene influencia sobre la corriente final de pérdidas.

Sin embargo, este área si que desempeña un papel fundamental en la velocidad de propagación de los gases reactivos a través del electrolito de cada celda.



**Figura 83:** Corriente de pérdidas por efecto Crossover frente a la variación de la presión de suministro de hidrógeno.

En la Figura 83 puede observarse como aumenta la densidad de corriente de pérdidas por efecto crossover a medida que se incrementa la presión de suministro de hidrógeno.

La velocidad de propagación aumenta cuando lo hace la presión, de manera que las pérdidas también se incrementarán cuando esto ocurre.

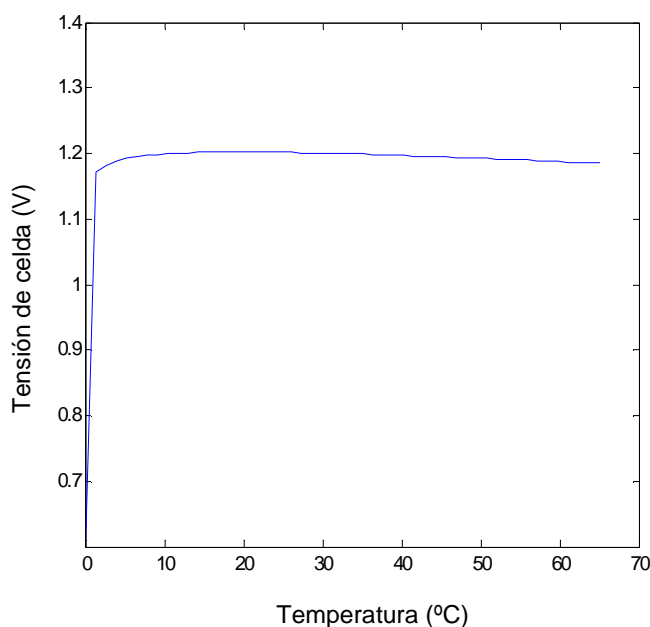
### ***10.3. Modelado de la Tensión de Celda***

Como ya es sabido, la tensión teórica a circuito abierto de una celda integrante del apilamiento de una pila de combustible PEM, es ligeramente mayor que la obtenida en la realidad.

El modelado para la tensión de celda se ha hecho en base a la ecuación [4-23], la cual determina el voltaje de cada celda en función de la temperatura del sistema y de las presiones parciales de los gases reactantes.

Las presiones parciales vienen a representar la cantidad de ese gas que interviene en la reacción electroquímica sobre el total introducido, de manera que para el hidrógeno se puede disponer del 100% de este gas, y para el oxígeno el 21% (siempre que se tome aire de la atmósfera para alimentar el cátodo).

Por otra parte, es interesante resaltar que la ecuación [4-23] presenta resultados fiables para temperaturas por debajo de los 100°C, dato que está precisamente dentro del rango admisible en las pilas PEM.



**Figura 84:** Variación de la tensión de celda en función de la temperatura de funcionamiento.

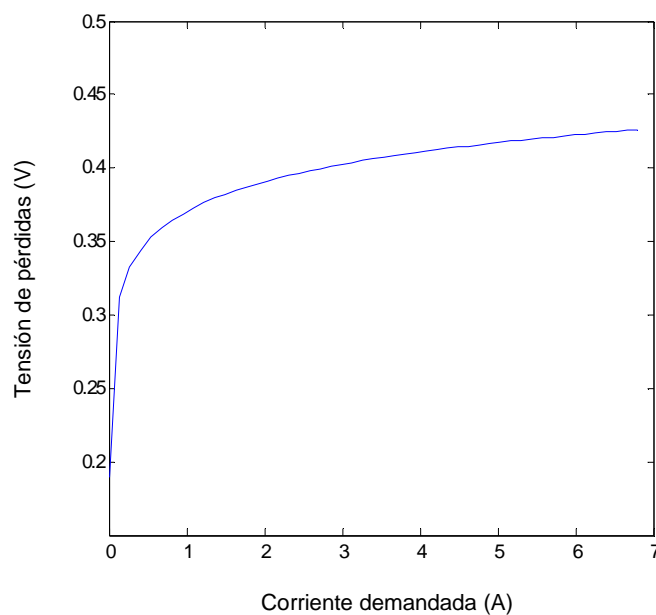
Con todo esto, en la Figura 84 puede observarse que a medida que aumenta la temperatura, varía ligeramente la tensión de celda a circuito abierto, manteniéndose mas o menos constante en torno a 1.15 V. Es importante recalcar que este tensión es la que se obtendría en una celda si no existiera ningún tipo de pérdida, hecho que, por otra parte, se aleja mucho de la realidad.

#### ***10.4. Modelado de las Pérdidas de Activación***

Tal y como se ha comentado con anterioridad, toda reacción química esta ligada a una barrera energética que debe superarse antes de llevarse a cabo dicha reacción. Esta barrera se conoce como barrera de activación, y está directamente relacionada con las pérdidas que llevan el mismo nombre.

La ecuación [5-17] describe el comportamiento de esta pérdida de tensión. Para modelar estas caídas, se han considerado los siguientes supuestos:

- Temperatura del sistema: 65°C.
- Corriente demandada: 70 A.
- Densidad de Corriente de Intercambio: 0.003mA/cm<sup>2</sup>.



**Figura 85:** Tensión de pérdidas por activación en función de la corriente demandada por una carga conectada a la pila de combustible, a una temperatura de 65°C.

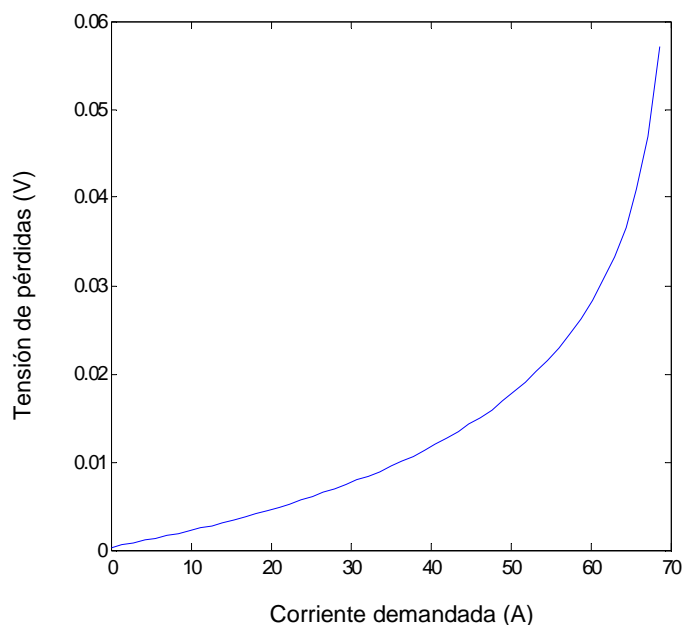
La densidad de corriente de intercambio tiene un significado similar a la constante de velocidad de las reacciones químicas, pero a diferencia de ésta, depende de la concentración de las especies implicadas. También depende de la temperatura de trabajo, de la cantidad total de catalizador, las presiones parciales de los reactantes y unas condiciones de referencia para la presión y la temperatura. Debido a la falta de disponibilidad de datos, se ha optado por un valor de densidad de corriente de intercambio acorde con los ejemplos de modelado encontrados en la documentación de referencia [41][49][50]. (Ver ecuación [5-15]).

A la vista de la Figura 85, puede verse como la tensión de pérdidas por activación aumenta con la corriente demandada por la carga, hasta llegar a estabilizarse para cada condición de funcionamiento.

### ***10.5. Modelado de las Pérdidas de Concentración***

Las pérdidas de concentración entran en escena cuando la demanda de corriente por parte de la carga excede la capacidad de la pila de combustible para generar potencia, por lo que la corriente tienda a caer hasta hacerse cero. Con todo esto, es lógico pensar que la tensión de pérdidas aumentará con la demanda de corriente hasta sobrepasar los límites de diseño del sistema.

En el modelado se ha tenido en cuenta que la corriente límite es de 70 A para todo el apilamiento, de acuerdo con las especificaciones del Anexo 3. El comportamiento de este fenómeno puede observarse en la Figura 86.



**Figura 86:** Tensión de pérdidas de concentración en función de la corriente demandada por una carga conectada a la pila de combustible, a una temperatura de 65°C.

### 10.6. Modelado de las Pérdidas Resistivas

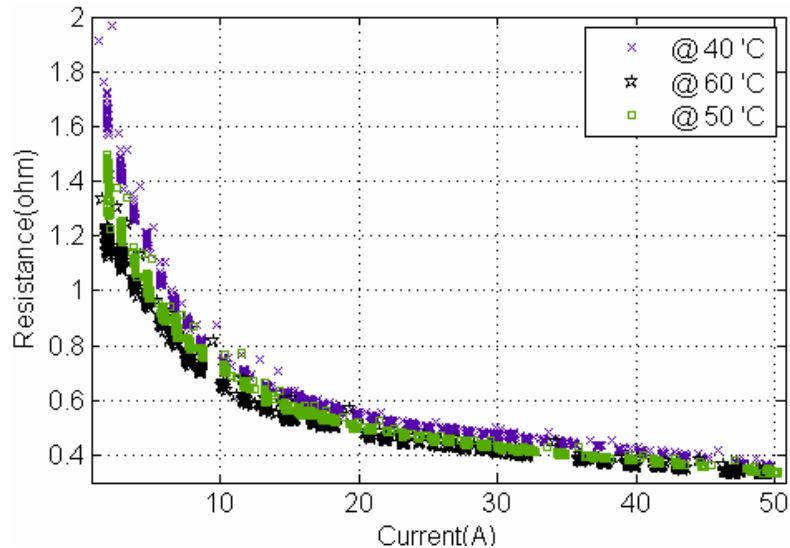
Como se ha comentado en numerosas ocasiones a lo largo de este Proyecto de Fin de Carrera, el contenido en agua de la membrana polimérica de las pilas PEM es determinante en las pérdidas resistivas del sistema.

El modelado del Capítulo 9 “Modelado de la Gestión del Agua” relaciona precisamente este contenido en agua con la resistividad total ofrecida por la pila de combustible cuando trabaja en determinadas condiciones ambientales y de carga.

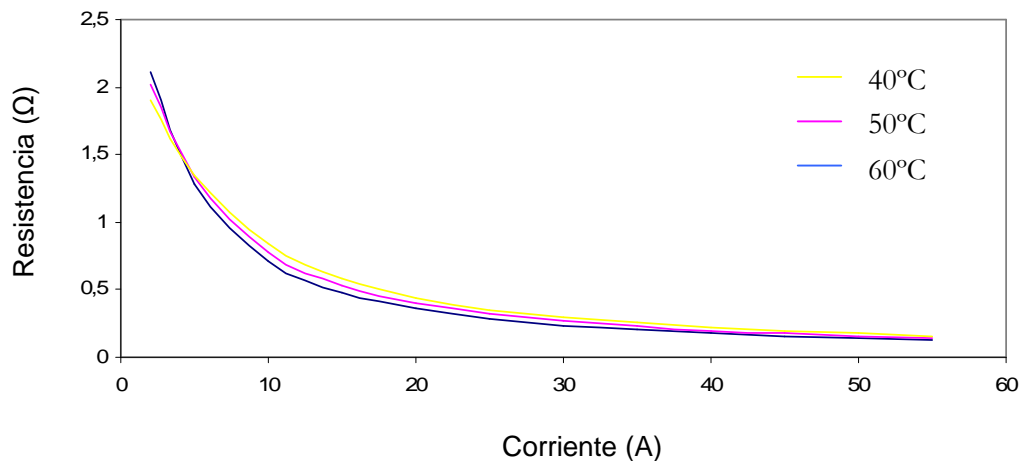
Por otra parte, existen trabajos en los que se han realizado medidas experimentales con el Módulo Nexa de Ballard que arrojan resultados bastante aproximados a los obtenidos en el modelado del capítulo 9. En su modelo dinámico de resistencia interna, Soltani y Bathaee [70], consideran que cada una de las contribuciones resistivas (pérdidas por activación, concentración, crossover y las propias pérdidas óhmicas), forman una sola resistencia interna que depende de la humedad de la membrana, de la corriente demandada por la carga y de la temperatura de funcionamiento.

A la vista de la Figura 87, obtenida de las experiencias de Soltani y Bathaee [70], puede observarse que para varias temperaturas de funcionamiento del Módulo Nexa, la resistencia interna de la pila de combustible disminuye a medida que aumenta la corriente del apilamiento.

Los resultados obtenidos experimentalmente sugieren que tanto la temperatura del apilamiento como su resistencia interna varían enormemente cuando lo hace la corriente que demanda una carga.



**Figura 87:** Variación de la resistencia interna del Módulo Nexa de Ballard en función de la corriente que la atraviesa para varias temperaturas. Puede observarse como las características resistivas mejoran ligeramente cuando aumenta la temperatura de funcionamiento del sistema. (Extraído de [70]).



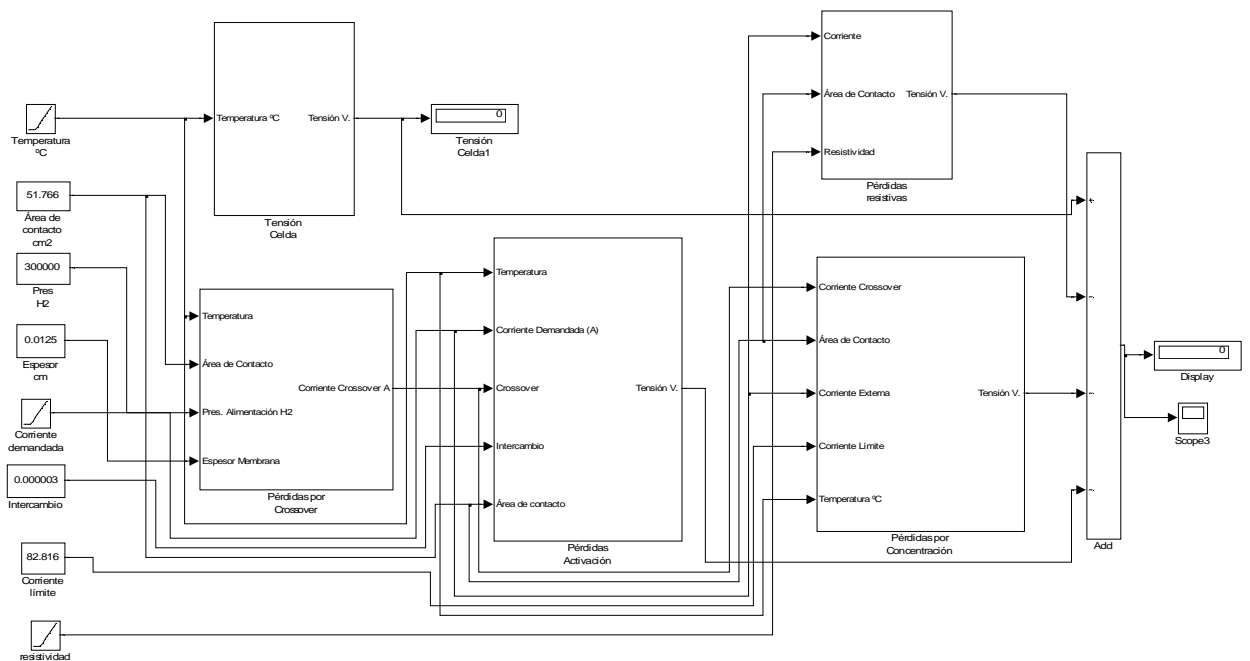
**Figura 88:** Variación de la resistencia interna del modelado en función de la corriente que atraviesa la pila de combustible, para distintas temperaturas. Los datos del modelado se han tomado del manual de usuario del Módulo Nexa de Ballard [71]. Puede observarse la similitud con la gráfica de la figura 85, obtenida experimentalmente por el fabricante.

Por lo tanto, el hecho de considerar la temperatura y la resistencia interna como parámetros constantes no es adecuado para modelar una pila de combustible..

La Figura 88 muestra la variación de la resistencia interna del Módulo Nexa frente a la corriente eléctrica que la atraviesa. Ésta es la misma que la Figura 76 del capítulo 9, con la única diferencia de esta última diseñada para una sola celda. Puede observarse la similitud entre la gráfica obtenida a partir del modelado de Simulink y los resultados experimentales de Soltani [70]. Si bien los valores difieren ligeramente, el comportamiento del sistema es el mismo.

### 10.7. Modelado Eléctrico Completo

Una vez modeladas por separado las pérdidas de activación, crossover, concentración y resistencia, se puede diseñar un sistema en Simulink que modele la tensión real de celda a circuito abierto.



**Figura 89:** Esquema Simulink del modelado eléctrico completo de la pila PEM. pueden observarse las distintas entradas que intervienen y los subsistemas representativos de cada una de las polarizaciones.

El modelado eléctrico completo se basa en la ecuación [5-52], la cual no es mas que un sumatorio entre la tensión teórica de celda y todas las polarizaciones estudiadas hasta ahora.

Para ello se ha hecho uso de los siguientes supuestos:

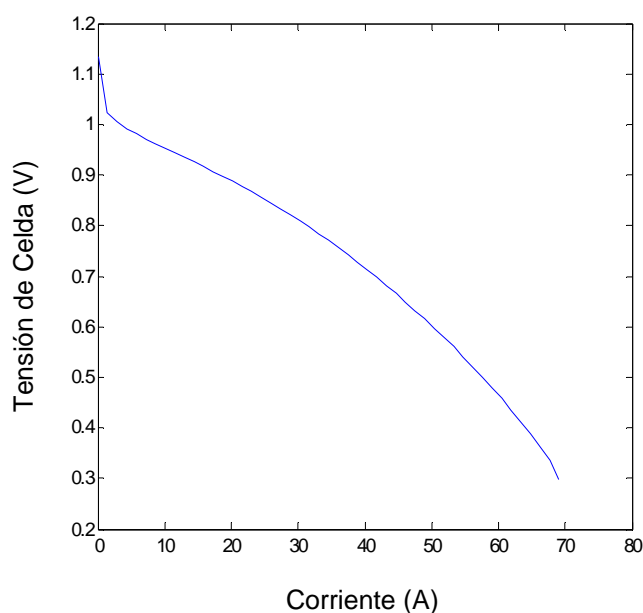
- Temperatura de funcionamiento: 65°C
- Corriente demandada: 70 A.
- Corriente límite: 70 A.
- Densidad de corriente de intercambio: 0.003mA/cm<sup>2</sup>.
- Coeficiente de transferencia de carga  $\alpha=0.5$



Al igual que se ha hecho en la sección 10.4 “Modelado de las Pérdidas de Activación”, se ha tomado la temperatura de funcionamiento normal del Módulo Nexa establecida en 65°C. También se ha considerado una demanda de corriente de 70 A, que es precisamente la corriente límite a partir de la cual entran en juego las pérdidas por concentración.

Se ha tomado un coeficiente de carga acorde con los datos que figuran en los ejemplos de la documentación de referencia [41][49][50].

Respecto a la densidad de corriente de intercambio, los motivos de la elección son los mismos de la sección 10.4.



**Figura 90:** Curva de polarización de celda para una Pila PEM, funcionando a 65°C y bajo una demanda de carga de 70A.

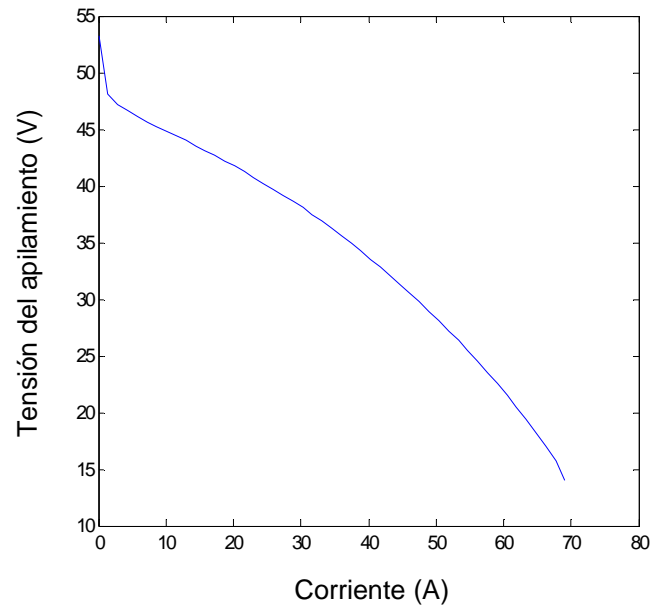
A partir de estos datos se ha obtenido la curva de polarización de una celda para el Módulo Nexa. Inicialmente, cada celda tiene una tensión de 1.185 V, tensión que se va reduciendo progresivamente a medida que aumenta la corriente demandada y se van haciendo patentes las distintas polarizaciones.

La Figura 91 muestra el comportamiento de todo el apilamiento del Módulo Nexa.

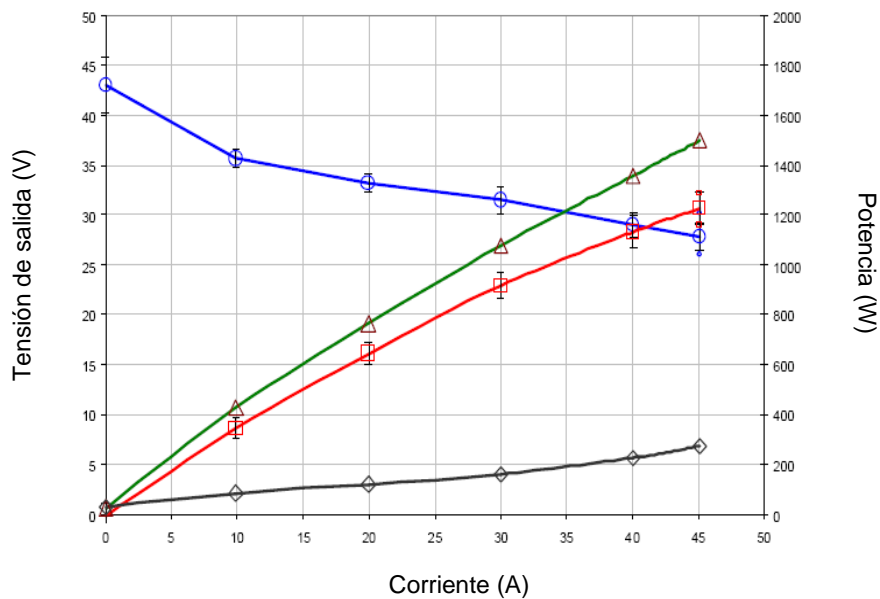
La Figura 92 es una gráfica extraída directamente del manual de usuario del Módulo Nexa, la cual se ha obtenido experimentalmente conectando la pila de combustible directamente a los sistemas diseñados por la compañía Ballard.

La curva de polarización experimental, como tal, es la línea marcada en color azul.

En el manual de usuario del Módulo Nexa no figura ningún dato acerca de la densidad de corriente de intercambio ni sobre el coeficiente de transferencia de carga. Por este motivo la curva de polarización difiere ligeramente de los valores de la gráfica del manual de usuario.



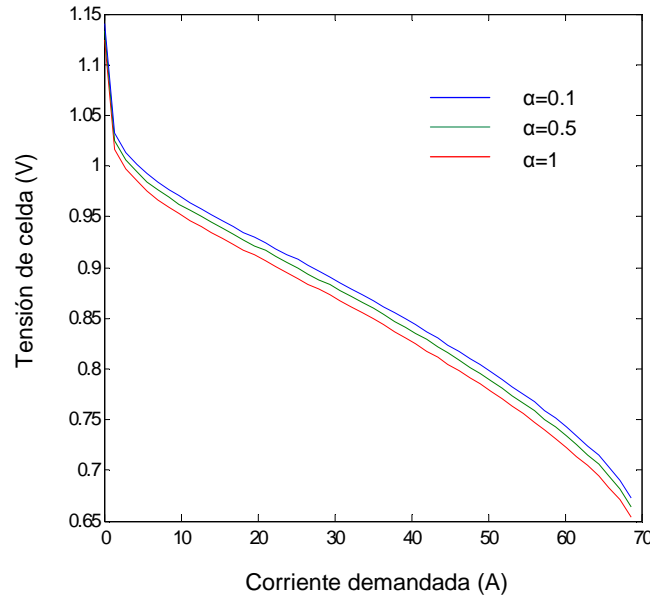
**Figura 91** Curva de polarización de una Pila PEM, funcionando a 65°C y bajo una demanda de carga de 70A.



**Figura 92:** Curva de polarización del Módulo Nexa de Ballard, extraído directamente del manual de usuario del sistema [71].

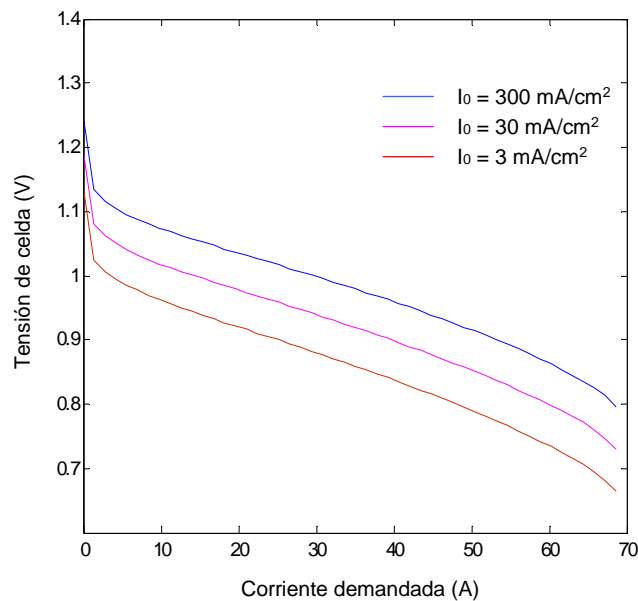
En cualquier caso, para el modelado no se ha considerado en ningún momento la potencia consumida por los sistemas exteriores a la pila de combustible. De acuerdo con el manual de usuario, estas pérdidas de potencia forman parte de la gráfica experimental de la Figura 92, y en condiciones de trabajo a plena carga pueden llegar a consumir hasta 250 V del total generado por el sistema [71], lo cual también contribuye en la diferencia de valores obtenidos en ambas gráficas. De todos modos, puede observarse que tanto en la gráfica del

modelado como en la obtenida experimentalmente, el comportamiento del sistema es similar.



**Figura 93:** Modelado de la curva de polarización para distintos valores del coeficiente de transferencia de carga.

La gráfica de la Figura 93 muestra la curva de polarización del modelado para distintos valores del coeficiente de transferencia de carga. Este coeficiente  $\alpha$  es de origen electroquímico, y viene a ser un indicador de la velocidad a la que se producen las reacciones químicas. Cuanto mayor sea el coeficiente, menor será la velocidad de reacción y menor tensión se podrá obtener de cada celda [41].

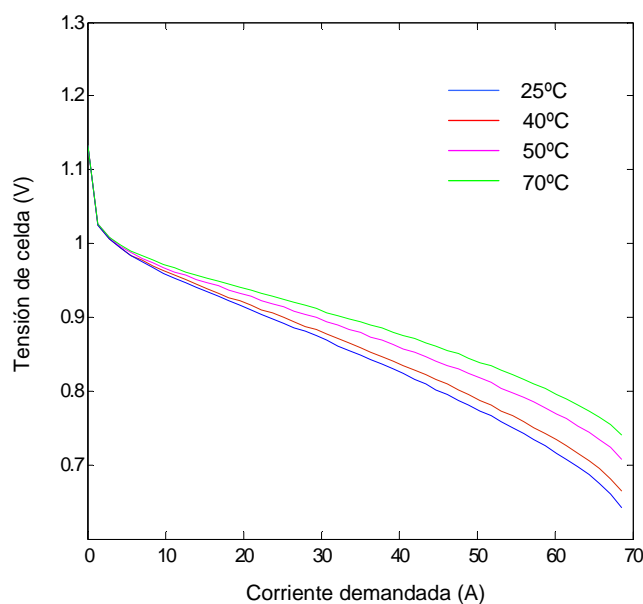


**Figura 94:** Modelado de la curva de polarización para distintos valores de la densidad de corriente de intercambio.

La Figura 94 muestra la forma en que varía la curva de polarización en función de la demanda de corriente para distintos valores de densidad de corriente de intercambio.

Como se ha dicho en anteriores ocasiones, esta corriente es una interpretación de la capacidad de un electrodo para que se produzca una reacción química, de manera que cuanto mayor sea ésta, menor será la barrera energética que se tiene que superar para que se produzcan las reacciones electroquímicas.

Como puede verse en la gráfica, la mayor tensión de celda se obtiene para la densidad de corriente más elevada.

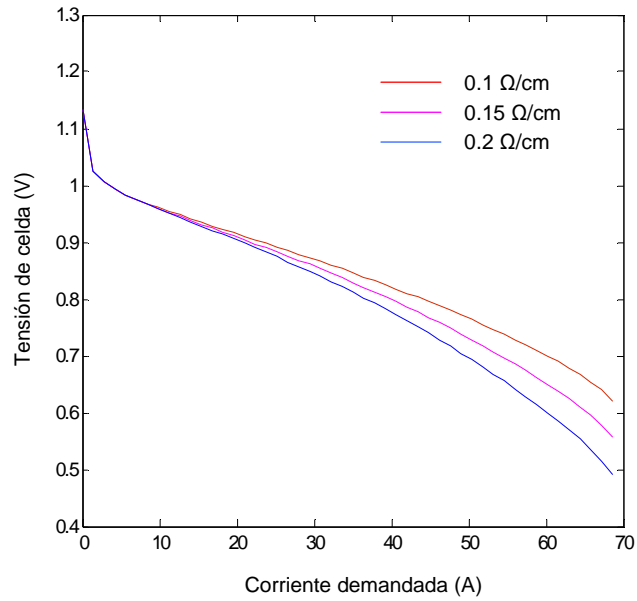


**Figura 95:** Modelado de la curva de polarización para distintos valores de la temperatura de funcionamiento.

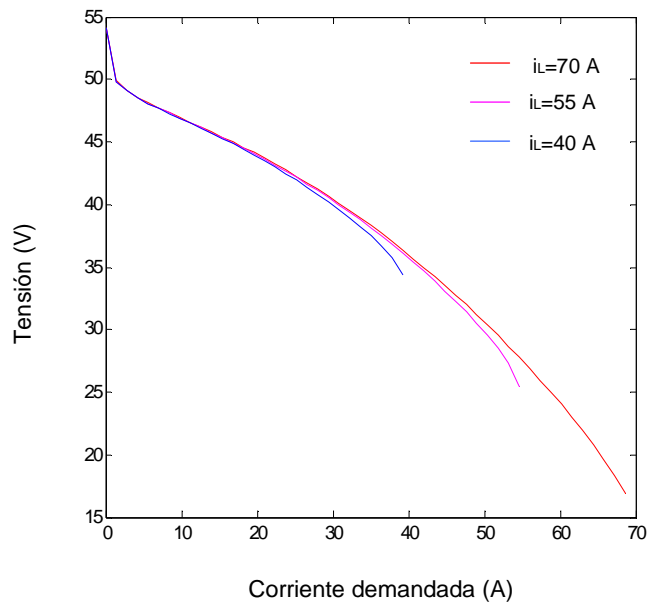
Como puede observarse en la Figura 95, la temperatura de funcionamiento también influye de manera notable en el comportamiento de las pilas de combustible. La tensión teórica de celda a circuito abierto varía en función de la temperatura, de manera que cuanto mayor sea ésta, mejores serán las características de tensión a la salida de la pila.

Se han visto en el capítulo 9 “Modelado de la Gestión del Agua” los numerosos factores que afectan al valor final de resistividad en una pila de combustible de membrana de intercambio de protones. Independientemente de la complejidad de este comportamiento y de los términos que influyen en él, se han tomado varios valores de resistividad para poder observar el modo en que varía la curva de polarización en el modelado. Como cabía esperar y a la vista de la Figura 96, en el modelado se ha encontrado que las mejores características de tensión a la salida se obtienen para los valores mas pequeños de resistencia interna de la pila.

Las pérdidas óhmicas o resistivas son directamente proporcionales a la densidad de corriente. Se puede comprobar como estas pérdidas se acentúan a medida que se demanda más corriente.



**Figura 96:** Modelado de la curva de polarización para distintos valores de resistividad.



**Figura 97:** Modelado de la curva de polarización para distintos valores de la corriente límite.

En la Figura 97 se ha modelado la curva de polarización para valores distintos de corriente límite. La tensión de la pila de combustible se ve afectada solo cuando la corriente demandada se aproxima al valor de la corriente límite, momento en que la tensión tiende a caer a cero. Mientras la demanda de la carga no se aproxime a este valor, no se aprecian los efectos de las pérdidas de concentración.



# *Capítulo 11*

---

## *Modelado Térmico*

### *11.1. Introducción*

El modelado térmico de la pila de combustible de membrana de intercambio de protones, al igual que el modelado de gestión del agua y el eléctrico, se ha hecho en base a las ecuaciones que rigen el comportamiento de este tipo de dispositivos.

Básicamente, se trata de considerar la energía contenida en todas aquellas especies químicas que entran en el sistema, y la energía de las que salen. Parte del total de la energía contenida en las especies que entran se utiliza para generar potencia útil, mientras que el resto se pierde en forma de calor.

Ya se ha comentado en el capítulo 8 que las especies entrantes son el aire, el hidrógeno y la poca cantidad de agua que pudiera haber en el aire, mientras que se considera como especie saliente tanto aquello que se produce en la pila (agua), como lo que no ha reaccionado para producir electricidad (hidrógeno sobrante, oxígeno sobrante...etc).

Al hablar de energía se está hablando de entalpías para cada una de estas especies, por lo que la masa de cada una de ellas resulta fundamental para modelar el comportamiento termodinámico de la pila de combustible.

Por este motivo se han hecho dos modelados por separado dentro de este capítulo; uno dedicado al balance total de masa, y otro dedicado a la energía.

## 11.2. Modelado del balance de Masa

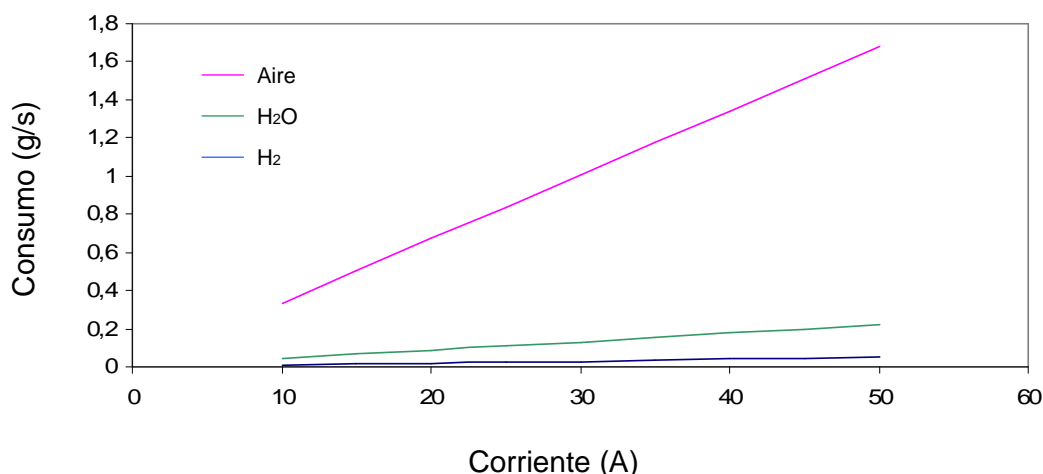
De acuerdo con lo visto en el capítulo 8 “Balance de Masa”, el consumo de reactantes y la producción de agua dependen únicamente de la corriente demandada por el sistema en ese momento.

Considerando los datos del manual de usuario del Módulo Nexa de Ballard, se ha estimado que la pila de combustible funciona a una temperatura estándar de 65°C, bajo una demanda de corriente que oscila entre los 10A y los 50A.

Los datos obtenidos para el consumo de hidrógeno y oxígeno, así como para la generación de agua, se detallan en la siguiente tabla:

Corriente (A)	Consumo H2 (g/s)	Consumo Aire (g/s)	Generación H2O (g/s)
10	0,005891	0,3354	0,04388
15	0,008837	0,5031	0,06582
20	0,01178	0,6708	0,08776
25	0,01473	0,8385	0,1097
30	0,01767	1,006	0,1316
35	0,02062	1,174	0,1536
40	0,02356	1,342	0,1755
45	0,0271	1,543	0,2018
50	0,02909	1,677	0,219396

**Tabla 14:** Datos de consumo de reactantes y generación de agua en el apilamiento.



**Figura 98:** Consumo de reactantes y generación de agua en el apilamiento, en función de la corriente demandada.

A la vista de la Figura 98, puede verse como el consumo de los gases reactantes y la producción de agua a la salida de la pila aumenta linealmente a medida que lo hace la demanda de corriente.

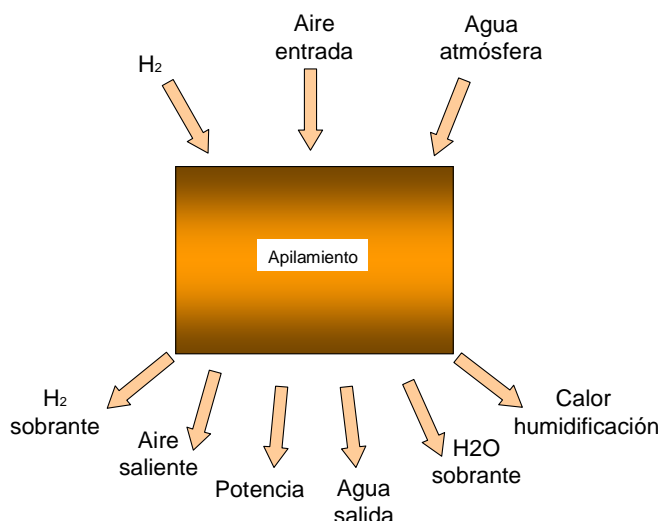


Sin embargo, los datos arriba mostrados no ofrecen una idea cuantitativa de lo que realmente se consume o se produce en una pila de combustible, ya que no se tienen en cuenta los valores estequiométricos que se utilizan en la realidad para alimentar al sistema, ni la presión a la que se suministran los gases reactantes.

Para modelar el balance de masa se tiene que tener en cuenta que no todo el hidrógeno consumido se aprovecha en la reacción electroquímica, ni todo el aire introducido se utiliza para hacer funcionar la pila. Además, el agua producida se aprovecha en la mayoría de los casos para humedecer la membrana polimérica.

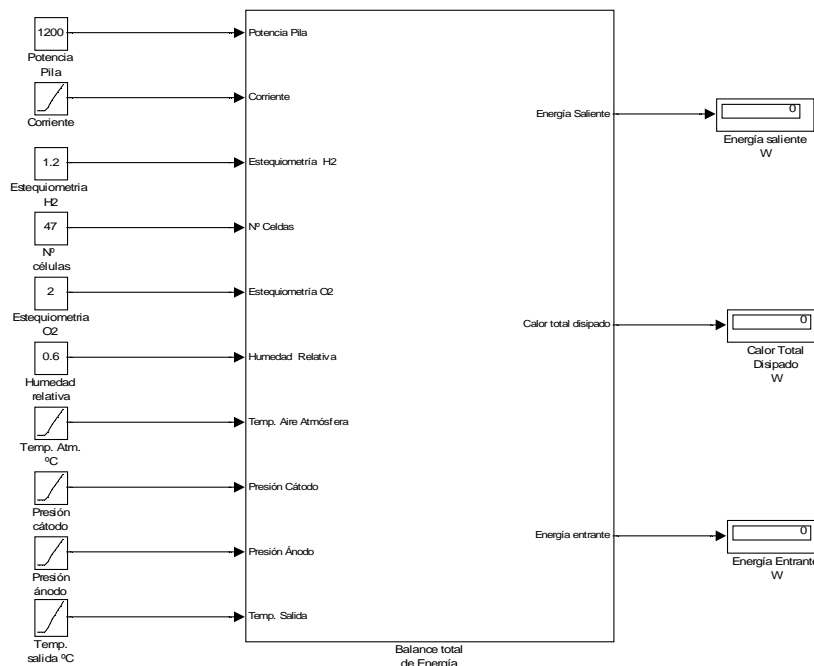
Para modelar el balance de masa se han considerado los siguientes supuestos:

- Una pequeña parte del hidrógeno entrante no llega a reaccionar con oxígeno.
- El aire entrante se considera como un único gas con masa molecular propia.
- El aire saliente tiene menos oxígeno que el entrante. Por lo tanto, se considera como una mezcla de oxígeno y nitrógeno con masa moleculares distintas.
- La única cantidad de agua a la entrada es la presente en el aire atmosférico.
- El aire a la salida está completamente saturado de humedad.
- Esta humedad del aire de salida es la que tiene que estar presente en la salida para que el sistema funcione correctamente en ciertas condiciones de trabajo.
- El agua de salida es el contenido en humedad del aire saliente.
- El agua sobrante es la que se reintroduce en el sistema para humedecer la placa bipolar.



**Figura 99:** Distribución de elementos entrantes y salientes en una pila de combustible PEM.

En la Figura 99 pueden verse los elementos entrantes en el sistema (parte superior), y los salientes (parte inferior). La potencia y el calor de humidificación forman parte del balance energético que se modelará mas adelante.



**Figura 100:** Esquema Matlab/Simulink para el modelado de del balance de masa.

### 11.2.1. Consumo de Reactantes

Para cuantificar las medidas de consumo de hidrógeno, consumo de aire y cantidad de agua presente en el aire de salida del sistema, se han modelado dos supuestos utilizando los siguientes datos de entrada:

- Caso 1
  - Estequiometría  $H_2$ ,  $SH_2 = 1.2$
  - Estequiometría  $O_2$ ,  $SO_2 = 2$
  - Presión de suministro  $H_2 = 101$  kPa
  - Presión de suministro  $O_2 = 120$  kPa
  - $T^a$  Funcionamiento =  $65^\circ C$ .
- Caso 2
  - Estequiometría  $H_2$ ,  $SH_2 = 1.5$
  - Estequiometría  $O_2$ ,  $SO_2 = 2.5$
  - Presión de suministro  $H_2 = 120$  kPa
  - Presión de suministro  $O_2 = 120$  kPa
  - $T^a$  Funcionamiento =  $65^\circ C$ .

A la vista de las Tablas 15 y 16, puede comprobarse como para los casos 1 y 2, los consumos de hidrógeno y aire varían exactamente en su parte estequiométrica proporcional, esto es, un 25% más de hidrógeno consumido en el caso 2 respecto al caso 1, y un 25% más de aire consumido en el caso 2 respecto del caso 1 para cada demanda de

corriente. Esto se debe a que el consumo de estos gases depende solamente de la corriente que se demanda en cada momento y de su estequiometría.

Corriente (A)	Consumo Hidrógeno (g/s)	Consumo Aire (g/s)	Agua Aire Salida (g/s)
10	0,005891	0,3354	0,06154
15	0,008837	0,5031	0,09231
20	0,01178	0,06708	0,1231
25	0,01473	0,8385	0,1539
30	0,01767	1,006	0,1846
35	0,02062	1,174	0,2154
40	0,02356	1,342	0,2462
45	0,02651	1,509	0,2769
50	0,02946	1,0677	0,3077

**Tabla 15:** Datos de consumo de reactantes y cantidad de humedad en al aire saliente de la pila PEM para el caso 1.

Corriente (A)	Consumo Hidrógeno (g/s)	Consumo Aire (g/s)	Agua Aire Salida (g/s)
10	0,00736375	0,41925	0,07873
15	0,01104625	0,628875	0,1181
20	0,014725	0,08385	0,1575
25	0,0184125	1,048125	0,1968
30	0,0220875	1,2575	0,2362
35	0,025775	1,4675	0,2756
40	0,02945	1,6775	0,3149
45	0,0331375	1,88625	0,3543
50	0,036825	1,334625	0,3936

**Tabla 16:** Datos de consumo de reactantes y cantidad de humedad en al aire saliente de la pila PEM para el Caso 2

También puede observarse como la cantidad de agua presente en el aire a la salida del cátodo aumenta casi un 28% en el caso 2 con respecto al caso 1. Este fenómeno se produce porque los gases reactantes reaccionan en mayor cantidad en el segundo caso; y es así porque la humedad total contenida en el aire de salida del apilamiento no depende solo de la corriente demandada y de la estequiometría del oxígeno, sino de la presión a la que se suministran los gases reactantes.

### 11.2.2. Humedad en la Salida

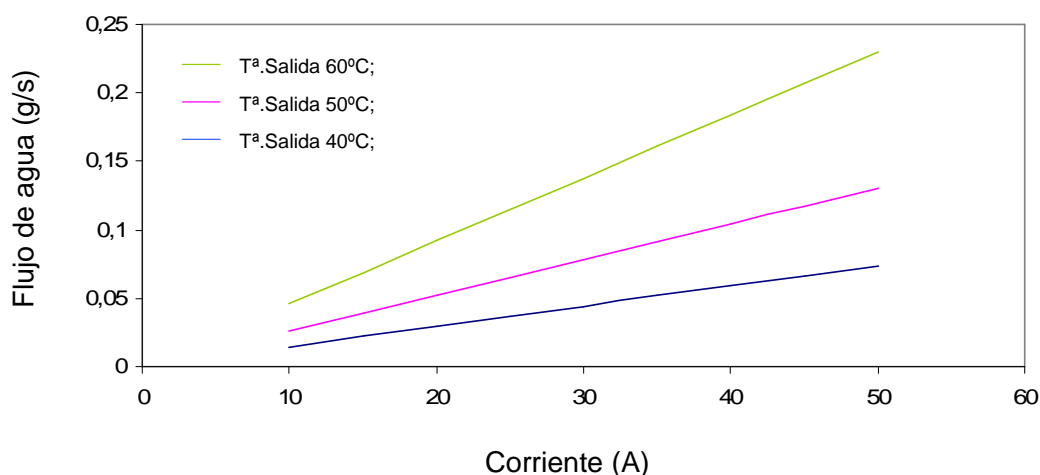
La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos en el modelado para la cantidad de agua contenida en el aire de salida del apilamiento para varias temperaturas. Esta cantidad de agua es el contenido en humedad que tiene que haber en el aire a la salida del apilamiento para que esté saturado al 100%, que es, por otra parte, un requerimiento normalizado para diseñar la pilas de combustible de membrana de intercambio de protones [49].

Corriente (A)	Flujo (g/s); T <sup>a</sup> . Func 40°C	Flujo (g/s); T <sup>a</sup> . Func 50°C	Flujo (g/s); T <sup>a</sup> . Func 60°C
10	0,01474	0,02603	0,04595
15	0,02211	0,03904	0,06893
20	0,02947	0,05205	0,0919
25	0,03684	0,06507	0,1149
30	0,04421	0,07808	0,1379
35	0,05158	0,09109	0,1608
40	0,05895	0,1041	0,1838
45	0,06632	0,1171	0,2068
50	0,07369	0,1301	0,2298

**Tabla 17:** Cantidad de agua presente en el aire de salida del cátodo.

La humedad a la salida aumenta a medida que lo hace la temperatura de funcionamiento, ya que ésta depende de la presión parcial del aire que se introduce en el cátodo.

El valor de la presión parcial es función directa de la temperatura, y crece exponencialmente a medida que lo hace ésta. Por lo tanto, a diferencia de lo que ocurre en los casos 1 y 2 de las tablas 15 y 16, las variaciones de flujo de agua a la salida no son proporcionales entre sí. Para cada valor de demanda de corriente por parte de la carga, puede observarse en la Figura 101 como el flujo de agua varía de forma lineal.



**Figura 101:** Evolución del flujo de agua contenida en el aire a la salida del cátodo.

### 11.2.3. Humedad en la Atmósfera

Como ya es sabido, el aire que se introduce en la pila también contiene una cierta cantidad de humedad que hay que tener en cuenta a la hora de modelar una pila de combustible PEM. esta humedad depende de la corriente demandada, de la estequiometría del oxígeno, de la humedad relativa y de la presión parcial del aire. El modelado se ha realizado en base a la variación de la demanda de corriente manteniendo fija la temperatura ambiente, la presión de suministro de los reactantes y la temperatura de funcionamiento del sistema. Los casos estudiados han sido los siguientes:

- Caso 1
  - T<sup>a</sup>. Ambiente 10°C, 20°C y 30°C.
  - T<sup>a</sup>. Funcionamiento 40°C
- Caso 2
  - T<sup>a</sup>. Ambiente 10°C, 20°C y 30°C.
  - T<sup>a</sup>. Funcionamiento 50°C.
- Caso 3
  - T<sup>a</sup>. Ambiente 10°C, 20°C y 30°C.
  - T<sup>a</sup>. Funcionamiento 60°C

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 18, 19 y 20. Puede comprobarse que el contenido de agua procedente del aire que entra en el apilamiento, aumenta cuando lo hace la temperatura de funcionamiento del sistema. En principio, la humedad contenida en el aire, esto es, la humedad relativa, es constante a una temperatura determinada, pero en este caso se está hablando de la masa de aire que entra en el apilamiento y de la humedad que éste contiene. La cantidad total de aire que entra en el cátodo de la pila de combustible depende de la corriente demandada por la carga, de manera que, como ya se ha comentado en anteriores ocasiones, el flujo total de agua es fuertemente dependiente de la temperatura de funcionamiento del generador electroquímico, de la temperatura ambiente, de la presión de suministro de los reactantes, de su estequiometría y de la corriente que circula por el circuito.

Corriente (A)	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 10°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 20°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 30°C
10	0,0008609	0,001646	0,003007
15	0,001291	0,002469	0,00451
20	0,001722	0,003291	0,006014
25	0,002152	0,004114	0,007517
30	0,002583	0,004937	0,009021
35	0,003013	0,00576	0,01052
40	0,003443	0,006583	0,01203
45	0,003874	0,007406	0,01353
50	0,004304	0,008228	0,01503

**Tabla 18:** Variación del flujo de agua ambiental en función de la demanda de corriente, para distintas temperaturas del aire. (Caso 1).

Corriente (A)	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 10°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 20°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 30°C
10	0,001077	0,002061	0,003772
15	0,001616	0,003092	0,005658
20	0,002154	0,004122	0,007544
25	0,002693	0,005153	0,009431
30	0,003232	0,006183	0,01132
35	0,00377	0,007214	0,0132
40	0,004309	0,008245	0,01509
45	0,004847	0,009275	0,01697
50	0,005386	0,01031	0,01886

**Tabla 19:** Variación del flujo de agua ambiental en función de la demanda de corriente, para distintas temperaturas del aire. (Caso 2).

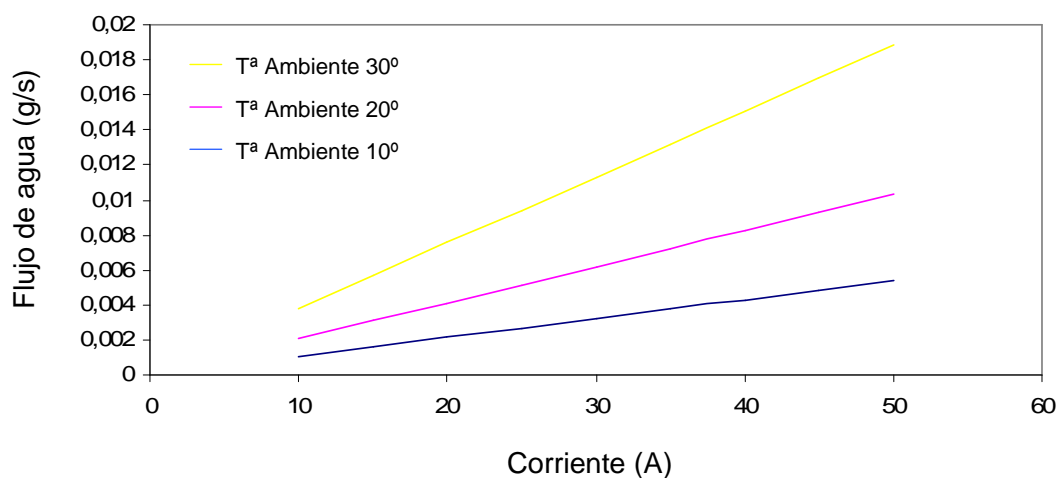
Corriente (A)	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 10°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 20°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 30°C
10	0,001294	0,002478	0,004543
15	0,001941	0,003717	0,006815
20	0,002588	0,004956	0,009086
25	0,003235	0,006196	0,01136
30	0,003882	0,007435	0,01363
35	0,004529	0,008674	0,0159
40	0,005176	0,009913	0,01817
45	0,005823	0,01115	0,02044
50	0,00647	0,01239	0,02272

**Tabla 20:** Variación del flujo de agua ambiental en función de la demanda de corriente, para distintas temperaturas del aire. (Caso 3).

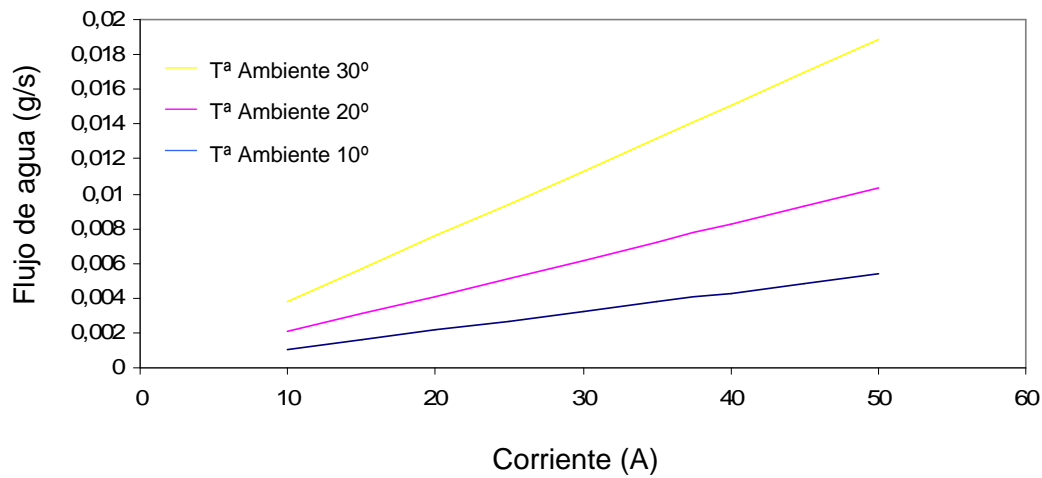
La temperatura ambiente es determinante en la cantidad de agua que puede contener el aire. Como se ha explicado en el Capítulo 6 “Gestión del Agua de una Pila de Combustible”, el aire caliente es capaz de contener mas humedad que el frío, fenómeno que puede observarse en las tablas anteriores y en las Figuras 102, 103 y 104; a mayor temperatura ambiental, más humedad contenida en el aire.

Esto es debido principalmente a la presión de saturación del aire, factor que determina la cantidad de agua que puede contener el aire en determinadas condiciones de presión y temperatura.

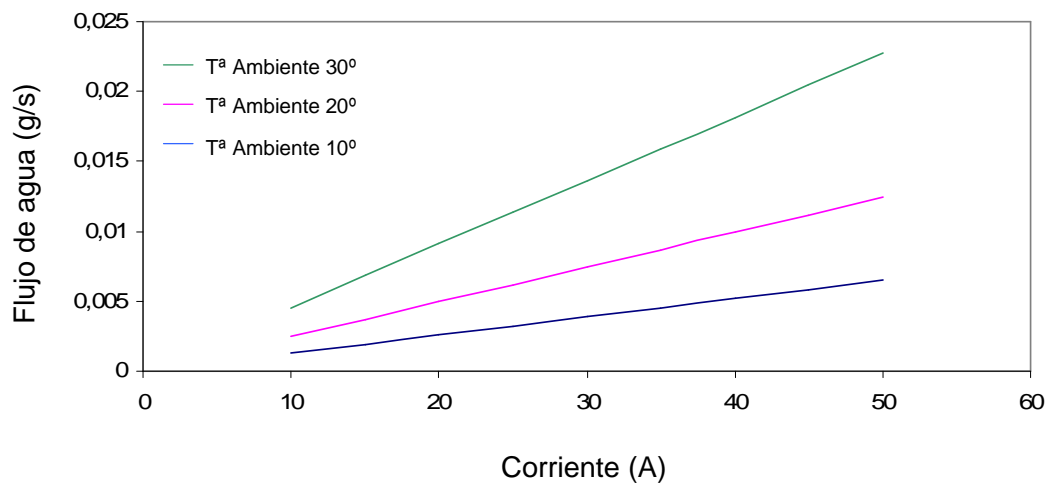
Por otra parte, puede observarse en la las Figuras 102, 103 y 104 como la humedad del aire varía de forma lineal. El incremento de flujo de aire es del 25% aproximadamente entre las temperaturas de funcionamiento de 40°C y 50°C, mientras que entre los 50°C y los 60°C se incremente en torno al 20%. Entre las temperaturas ambientales de 10°C y 20°C, el incremento es del 92% para cada temperatura de funcionamiento, mientras que entre los 20°C y los 30°C de temperatura ambiental, el aumento es del 83% aproximadamente.



**Figura 102:** Flujo de agua ambiental a una temperatura de funcionamiento de 40°C. (Caso 1).



**Figura 103:** Flujo de agua ambiental a una temperatura de funcionamiento de 50°C . (Caso 2)



**Figura 104 :** Flujo de agua ambiental a una temperatura de funcionamiento de 60°C. (Caso 3).

#### 11.2.4. Agua Inyectada/Sobrante

El agua sobrante a la salida del cátodo es parte integrante del contenido total de humedad en la salida de la pila de combustible. Como ya es sabido, esta cantidad total de humedad es la que tiene que haber para que el aire de salida esté saturado al 100%, condición que siempre se tiene en cuenta para diseñar un sistema generador electroquímico [49].

La cantidad total de agua contenida en la salida es resultado del sumatorio del agua generada en la pila de combustible, de la contenida en el aire de la atmósfera y de la inyectada para mantener las condiciones de hidratación de la membrana polimérica. Por lo tanto, se cumple la siguiente relación:

$$m_{\text{agua\_salida}} = m_{\text{agua\_generada}} + m_{\text{agua\_atmósfera}} + m_{\text{agua\_inyectada}} \quad [11-1]$$

Si se despeja el agua inyectada, se obtiene lo siguiente:

$$m_{\text{agua\_inyectada}} = m_{\text{agua\_salida}} - m_{\text{agua\_atmósfera}} - m_{\text{agua\_generada}} \quad [11-2]$$

Puede ocurrir que la suma del agua contenida en el aire de la atmósfera y la generada por la pila sea mayor que la necesaria para humedecer la membrana; en tal caso el término  $m_{\text{agua\_inyectada}}$  tomará un valor negativo y será considerada como agua sobrante. En caso contrario, tomará signo positivo y se considerará como agua que es necesario inyectar para mantener la membrana polimérica lo suficientemente hidratada.

Para el modelado de la cantidad de agua que sobra o que se debe inyectar en el apilamiento, se han considerado los mismos supuestos que en la sección 11.2.3.

Los datos obtenidos se detallan en las Tablas 21, 22 y 23, y en ellas puede observarse que en la mayoría de los casos, el signo del flujo de agua es negativo, lo cual significa que en todos ellos sobra agua en el sistema y, por lo tanto, no es necesario aportarla externamente. Para todos los casos, el flujo real de agua es el valor absoluto de los valores de las tablas; los signos negativos no son mas que un convenio que establece la diferencia entre agua sobrante e inyectada.

Puede observarse como el valor absoluto de los flujos de agua aumentan a medida que lo hace la corriente demandada, lo cual significa que cuanto más potencia demanda la carga, mayor es la cantidad de agua que sobra en el apilamiento.

Puede observarse en las Figuras 105, 106 y 107 como la variación del flujo es lineal, si bien no siguen una variación porcentual estable entre ellas. Esto se debe a la fuerte influencia de la temperatura en la cantidad de agua contenida en la atmósfera, y a la dependencia que existe entre la corriente y el agua generada.

En general, puede afirmarse que, para temperaturas fijas de funcionamiento del sistema, cuanto mayores sean la temperatura ambiente y la corriente demandada, mayor será la cantidad de agua que sobra en el apilamiento.

Corriente (A)	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 10°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 20°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 30°C
10	-0,03	-0,03079	-0,03215
15	-0,045	-0,04618	-0,04822
20	-0,06	-0,06157	-0,0643
25	-0,07501	-0,07697	-0,08037
30	-0,09001	-0,09236	-0,09645
35	-0,105	-0,1078	-0,1125
40	-0,12	-0,1231	-0,1286
45	-0,135	-0,1385	-0,1447
50	-0,15	-0,1539	-0,1607

**Tabla 21:** Flujo de agua sobrante en la salida del apilamiento en función de la corriente demandada, para varias temperaturas del aire. (Caso 1).

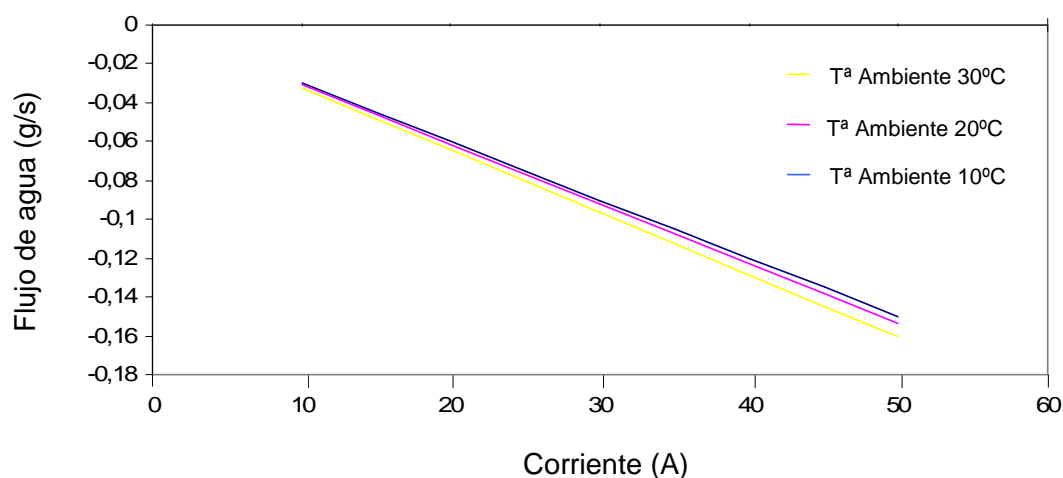


Corriente (A)	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 10°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 20°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 30°C
10	-0,01893	-0,01991	-0,02162
15	-0,02839	-0,02987	-0,03244
20	-0,03786	-0,03983	-0,04325
25	-0,04732	-0,04978	-0,05406
30	-0,05679	-0,05974	-0,06487
35	-0,06625	-0,0697	-0,07569
40	-0,07572	-0,07966	-0,0865
45	-0,08518	-0,08961	-0,09731
50	-0,09465	-0,09957	-0,1081

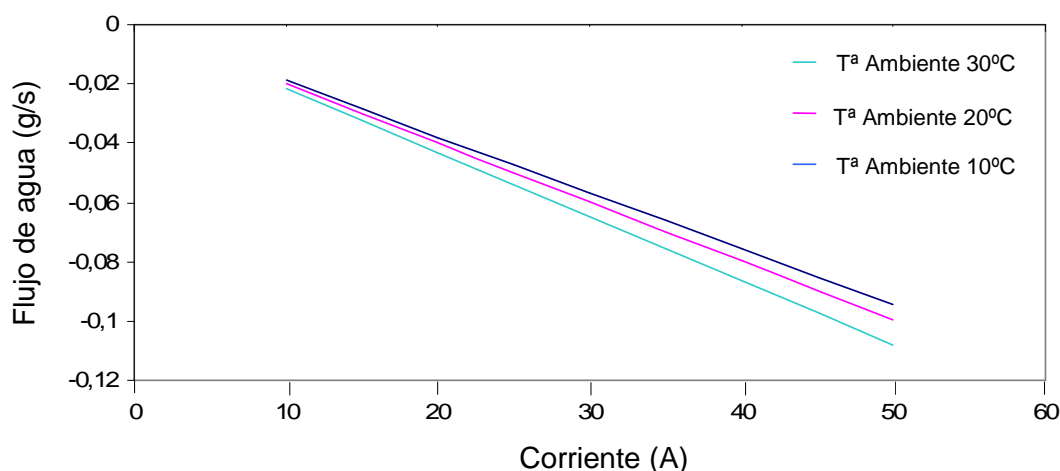
**Tabla 22:** Flujo de agua sobrante en la salida del apilamiento en función de la corriente demandada, para varias temperaturas del aire. (Caso 2).

Corriente (A)	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 10°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 20°C	Flujo (g/s) T <sup>a</sup> ambiente 30°C
10	0,0007786	-0,0004057	-0,002471
15	0,001186	-0,0006086	-0,003706
20	0,001557	-0,0008115	-0,004941
25	0,001946	-0,001014	-0,006176
30	0,002336	-0,001217	-0,007412
35	0,002725	-0,00142	-0,008647
40	0,003114	-0,001623	-0,009882
45	0,003504	-0,001826	-0,01112
50	0,003893	-0,002019	-0,01235

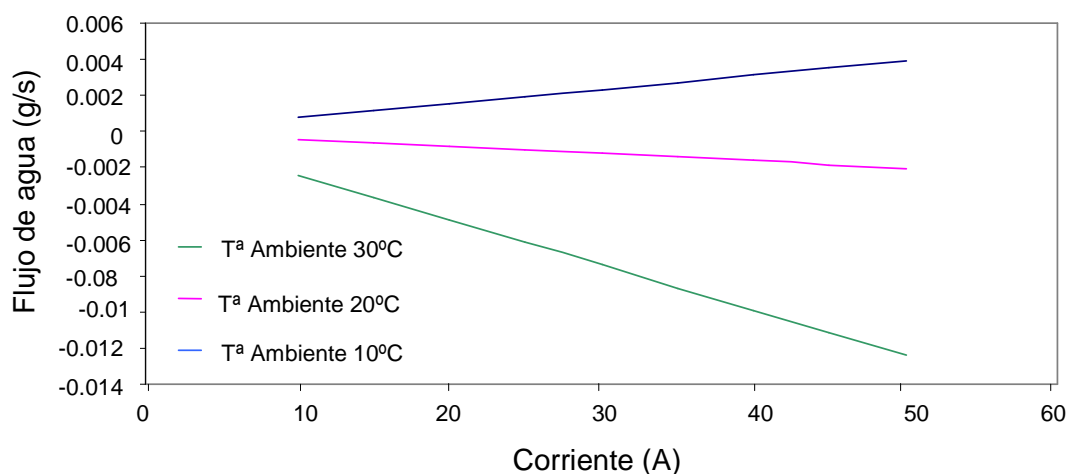
**Tabla 23:** Flujo de agua sobrante en la salida del apilamiento en función de la corriente demandada, para varias temperaturas del aire. (Caso 3).



**Figura 105:** Agua sobrante en el cátodo, a una temperatura de trabajo de 40°C. (Caso 1).



**Figura 106:** Agua sobrante en el cátodo, a una temperatura de trabajo de 50°C.(Caso 2).

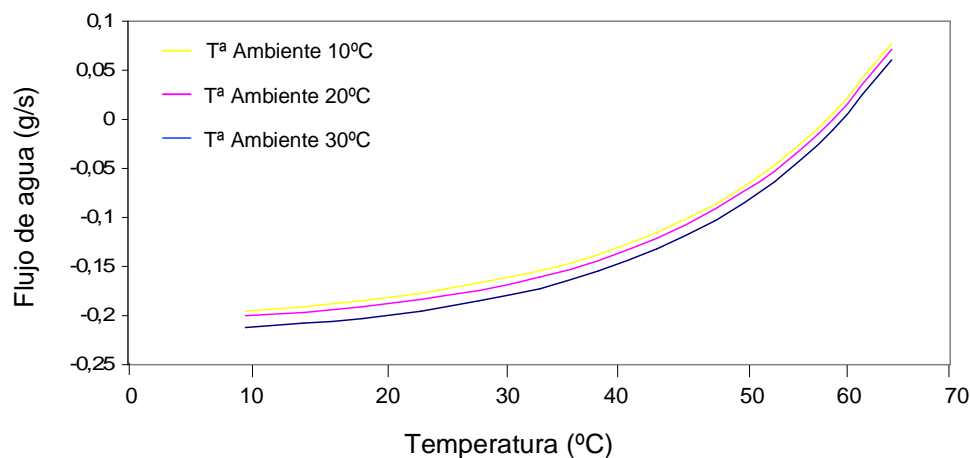


**Figura 107:** Agua sobrante en el cátodo, a una temperatura de trabajo de 60°C. (Caso 3).

Es muy de destacar el caso representado en la Figura 107 correspondiente a los datos de la Tabla 23. Aquí puede verse como para una temperatura de funcionamiento de la pila de 60°C, es necesario inyectar agua en el apilamiento cuando la temperatura ambiente es de 10°C, mientras que para temperaturas del aire mayores no se hace necesario, si bien la cantidad sobrante es bastante más reducida que en los casos anteriores.

La explicación está en la temperatura de funcionamiento del sistema; cuanto mayor sea ésta, más rápidamente se evaporará el agua contenida en la membrana polimérica y menor cantidad sobrará.

Los casos anteriores están modelados en función de la demanda de corriente, estudiando varios supuestos de temperatura ambiental dentro de cada caso de temperatura fija de funcionamiento de la pila de combustible. Vista la importancia y la influencia de este parámetro en el flujo de agua sobrante, se ha modelado un sistema para comprobar el comportamiento del flujo de agua sobrante (o inyectada) en el generador electroquímico.



**Figura 108:** Evolución del flujo de agua sobrante en función de la temperatura de funcionamiento.

Para una demanda de corriente de 46 A (Nominal del Módulo Nexa de Ballard), presión de alimentación del ánodo de 101 kPa y presión de alimentación del cátodo de 120 kPa, se han establecido temperaturas ambiente fijas de 10°C, 20°C y 30°C para modelar el flujo de agua sobrante (o inyectada), en función de la temperatura de funcionamiento del sistema.

En la Figura 108 se observa la evolución de este flujo en función de la temperatura de funcionamiento para los tres casos de temperatura ambiental mencionados. Cuando aumenta la temperatura de servicio del apilamiento, disminuya progresivamente la cantidad de agua que sobra, de manera que cuando se alcanza cierta temperatura, se hace necesario inyectar agua para evitar la desecación de la membrana polimérica.

En el caso del Módulo Nexa de Ballard, se hace necesario aportar agua exteriormente cuando se alcanzan temperaturas de unos 60°C. Esto es debido a que a temperaturas próximas a este valor, la humedad total que debe haber en el aire de salida se hace cada vez mayor, mientras que la pila no puede generar agua tan rápidamente como para mantener hidratada la membrana sin necesidad de aportar líquido del exterior.

Temperatura Funcionamiento (°C)	Flujo de agua (g/s). Tª ambiente 10°C	Flujo de agua (g/s). Tª ambiente 20°C	Flujo de agua (g/s). Tª ambiente 30°C
10	-0,1952	-0,2007	-0,2122
15	-0,191	-0,1966	-0,208
20	-0,1854	-0,1909	-0,2024
25	-0,178	-0,1835	-0,1949
30	-0,16681	-0,1736	-0,185
35	-0,1551	-0,1606	-0,172
40	-0,138	-0,1435	-0,1549
45	-0,1156	-0,1211	-0,1325
50	-0,08608	-0,0916	-0,103
55	-0,04694	-0,05246	-0,06388
60	0,005574	-0,00005228	-0,01136
65	0,0773	0,07178	0,06036

**Tabla 24:** Flujo de agua sobrante en función de la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible, y para varias temperaturas ambiente.

### 11.3. Modelado Térmico General

Como cualquier otra máquina generadora de potencia eléctrica, las pilas de combustible generan una cierta cantidad de calor que es necesario evacuar para evitar daños en su estructura. En general, este calor va a depender de la corriente demandada por la carga conectada al dispositivo, de manera que cuando ésta cambia, varía también la temperatura del apilamiento.

Aunque por norma existen ciertas variaciones de temperatura entre la entrada y la salida del apilamiento, así como a lo largo de la estructura de cada celda, para el caso del Módulo Nexa se puede considerar que esta distribución es uniforme, ya que el ventilador de refrigeración toma el aire del ambiente para enfriar todo el sistema de forma equitativa.

La temperatura total del apilamiento va aumentando a medida que transcurre el tiempo, y lo hará en mayor o menor medida en función del nivel de carga hasta estabilizarse.

La variación de la temperatura en función del tiempo queda establecida mediante la siguiente ecuación, obtenida experimentalmente [70]:

$$T(t) = T_0 + (T_{final} - T_0)(1 - e^{-t/\tau}) \quad [11-3]$$

Donde:

- $t$  es el tiempo transcurrido (s).
- $\tau = p_1 \cdot I_{fc}^2 + p_2 \cdot I_{fc} + p_3$  es la constante de tiempo.
- $I_{fc}$  es la corriente del apilamiento (A).
- $T_{final} = p_4 I_{fc} + p_5$  es la temperatura final (°C).

Los términos  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$  y  $p_5$  son parámetros empíricos obtenidos de forma experimental mediante iteraciones para este módulo de potencia en particular.

- $p_1 = -0.03802$
- $p_2 = 0.5095$
- $p_3 = 172.6$
- $p_4 = 1.1$
- $p_5 = 27.56$

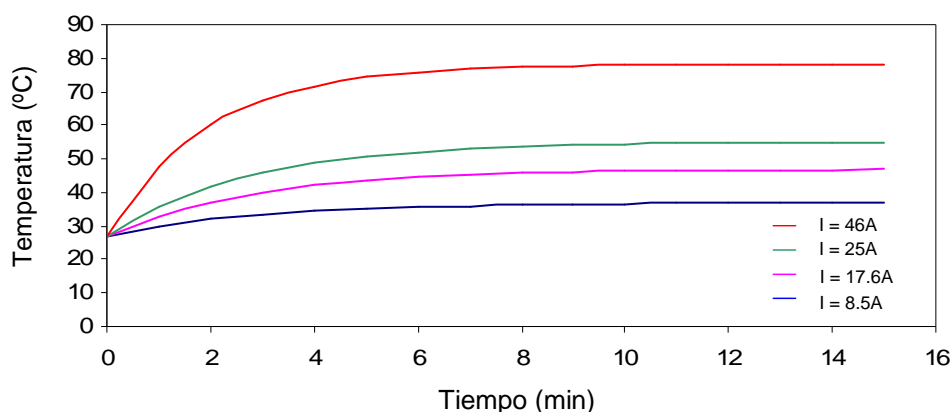
El modelado se ha realizado en base a los siguientes supuestos de partida:

- Temperatura ambiental de 27°C.
- Tiempo transcurrido 15 minutos.
- Demanda de corriente de 8.5A, 17.6A, 25A y 46A.

La grafica de la Figura 109 muestra los resultados obtenidos en el modelado. En ella puede observarse como al temperatura del apilamiento aumenta de forma progresiva a medida que transcurre el tiempo, hasta llegar a estabilizarse.

Para el caso de la demanda de corriente nominal, la temperatura alcanzada excede el límite de funcionamiento establecido para las pilas de combustible de baja temperatura,

pero esto es en el caso de no existir ningún sistema de refrigeración forzada. Para mantener el sistema funcionando en torno a los 60°C, el ventilador del Módulo Nexa se activa a partir de los 30°C, variando su velocidad de giro en función del nivel de carga y de la temperatura.



**Figura 109:** Aumento de temperatura del Módulo Nexa en función del tiempo de funcionamiento

La cantidad de calor que puede evacuar una pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones va a depender de factores tales como la temperatura establecida de funcionamiento del sistema, la temperatura del refrigerante, el tipo de sustancia refrigerante, los materiales que componen el apilamiento, la longitud y sección de los canales de refrigeración, superficie de contacto con el aire exterior, la estequiometría de los gases reactantes, la presión de alimentación y la corriente demandada.

Para el caso del modelado del Módulo Nexa, se sabe que los canales de refrigeración del apilamiento están fabricados con aleaciones de titanio, con lo que se puede considerar el valor de conductividad térmica de este material tabulado como 22 W/mK.

De cara a modelar el comportamiento del sistema de refrigeración, los parámetros más significativos a tener en cuenta son los siguientes:

- Demanda de corriente
- Temperatura del refrigerante
- Tipo de refrigerante
- Superficie de contacto con el exterior.

Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, la demanda de corriente determina la cantidad de gases que reaccionan para producir electricidad, y con ello, la energía que consume y produce la pila. Como la cantidad total de calor que hay que extraer es resultado del balance de energía que entra y que sale del sistema, la variación de corriente eléctrica provocará un aumento o una disminución general de la temperatura.

La temperatura del fluido refrigerante es muy importante para enfriar el sistema; cuanto más frío esté, mejores propiedades refrigerantes tendrá.

Del mismo modo, es necesario conocer el tipo de sustancia refrigerante, ya que no es lo mismo enfriar utilizando aire que hacerlo con agua. La diferencia radica en las propiedades químicas de cada sustancia, en particular la conductividad térmica.

Gas	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidad (kg/ms)	Conductividad Térmica (W/mK)
Agua (20°C)	998	0.001	0.602
Agua (60°C)	984	0.000466	0.654
Etilenglicol (20°C)	1116	0.0214	0.249
Etilenglicol (60°C)	1088	0.0052	0.260
Propilenglicol (20°C)	1036	0.054	0.200
Propilenglicol (60°C)	1010	0.0075	0.200
Aire (20°C)	1.21	0.0000018	0.0257
Aire (60°C)	1.06	0.0000020	0.0287

**Tabla 25:** Propiedades de los gases más comúnmente utilizados en la refrigeración de las pilas de combustible.

En la tabla anterior se pueden ver las propiedades más relevantes de algunas sustancias utilizadas en los sistemas de refrigeración de las pilas de combustible [49]. Aunque quizá la característica más relevante es la conductividad térmica, la densidad y la viscosidad también juegan un papel importante. Si un fluido es demasiado viscoso o su densidad es muy alta, pueden generarse problemas de circulación y, con ello, flujos turbulentos que impidan la refrigeración.

Por último, aunque no menos importante, la superficie de contacto entre el sistema y su entorno determinará hasta que punto se hace necesario dotar a la pila de combustible con un mecanismo de refrigeración forzada. Si la relación entre esta superficie y la temperatura del aire circundante es la adecuada, el generador electroquímico puede funcionar si la necesidad de diseñar complejos y caros sistemas de refrigeración.

Corriente (A)	10 °C		20°C		30°C	
	Forzado (W)	No Forzado (W)	Forzado (W)	No Forzado (W)	Forzado (W)	No Forzado (W)
10	0	303,3	0	252,9	0	197,6
15	0	303,3	0	252,9	0	197,6
20	0	303,3	0	252,9	0	197,6
25	0	303,3	0	252,9	0	197,6
30	0	303,3	0	252,9	62,36	197,6
35	81,98	303,3	182,3	252,9	305,7	197,6
40	308,5	303,3	415,9	252,9	549	197,6
45	534,99	303,3	649,5	252,9	792,4	197,6
46	580,2	303,3	696,2	252,9	841	197,6

**Tabla 26:** Relación entre la corriente demandada, en Amperios, y la cantidad de calor disipado en Watios. La temperatura del aire que actúa como refrigerante se representa en la parte superior de la tabla.

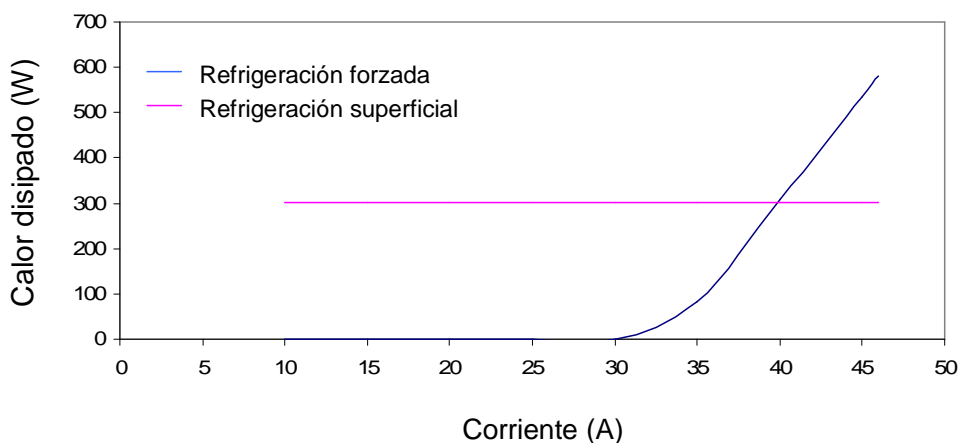
El modelado se ha hecho en base a los siguientes supuestos:

- Demanda de corriente entre 10A y 46A.
- Temperatura del fluido refrigerante (aire) de 10°C, 20°C y 30°C.

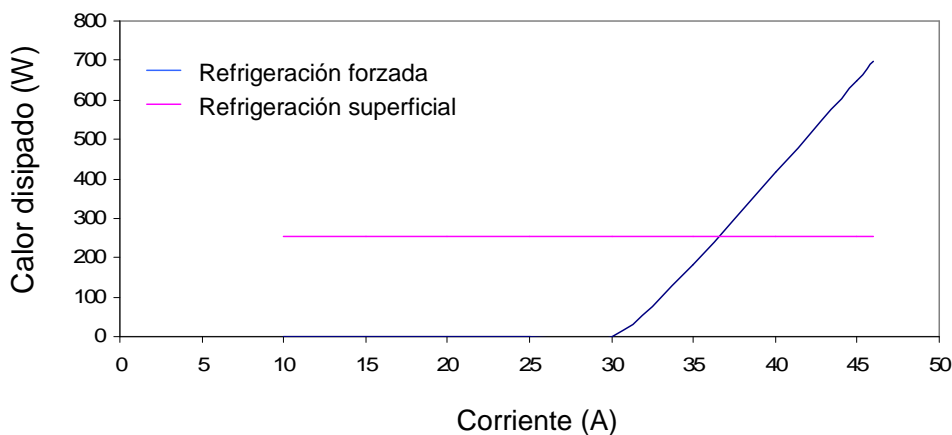
Los resultados de la Tabla 26 indican que la capacidad que tiene la estructura física del apilamiento para disipar calor, es constante para cada temperatura del fluido refrigerante. Es decir, que para cada temperatura del refrigerante e independientemente de la corriente que se demande, la pila de combustible va a ser capaz de intercambiar con su entorno siempre la misma cantidad de energía.

Sin embargo, a partir de cierta cantidad de corriente demandada, la temperatura del sistema aumenta de tal manera que se hace necesario recurrir a un sistema de refrigeración forzada que actúe conjuntamente con el intercambio de calor del entorno. Puede observarse en la Tabla 26 como la cantidad de calor que se disipa en el entorno disminuye a medida que Aumenta la temperatura del refrigerante. Al mismo tiempo, se hace cada vez más elevada la cantidad de energía que se debe disipar con refrigeración forzada.

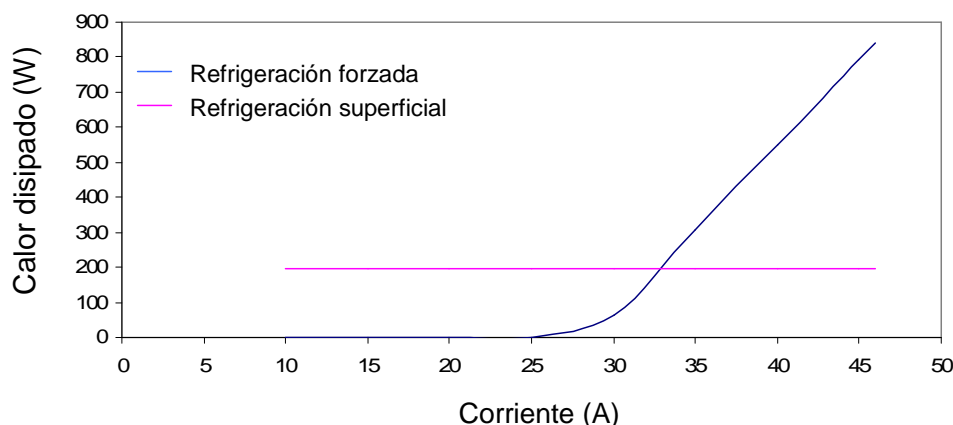
Los datos de la Tabla 26 pueden observarse en las Figuras 110, 111 y 112.



**Figura 110:** Calor disipado por refrigeración superficial y refrigeración forzada, en función de la corriente demandada, para una temperatura de refrigerante de 10°C.



**Figura 111:** Calor disipado por refrigeración superficial y refrigeración forzada, en función de la corriente demandada, para una temperatura de refrigerante de 20°C.



**Figura 112:** Calor disipado por refrigeración superficial y refrigeración forzada, en función de la corriente demandada, para una temperatura de refrigerante de 30°C.

En base a la cantidad de energía disipada para cada uno de los casos anteriores, se ha modelado un sistema que permite conocer el flujo de refrigerante necesario para mantener el sistema dentro de su rango de temperatura partiendo de los siguientes supuestos:

- La temperatura de funcionamiento establecida es de 60°C.
- El sistema está rodeado de aire a 10°C, 20°C y 30°C.
- Se han considerado dos fluidos refrigerantes distintos (Aire y Agua).

En la tabla 27 puede observarse como, en general, la cantidad de aire necesaria para refrigerar el sistema es siempre mayor que la de agua para la misma demanda de corriente. Esto es debido a las propiedades refrigerantes del agua, que son mejores que las del aire.

Como se ha comentado anteriormente, la cantidad de calor que la pila puede intercambiar con su entorno es suficiente para mantenerla refrigerada, hasta que la corriente demandada es tal que se hace necesario forzar la refrigeración.

Los datos de la tabla 27 indican que para valores de corriente por debajo de los 35 A, y para temperaturas de refrigerante de 10°C y 20°C, no es necesario forzar la refrigeración del sistema. Y sin embargo, cuando el fluido encargado de enfriar el apilamiento aumenta su temperatura (30°C para este caso), es necesario forzar el flujo para corrientes menores.

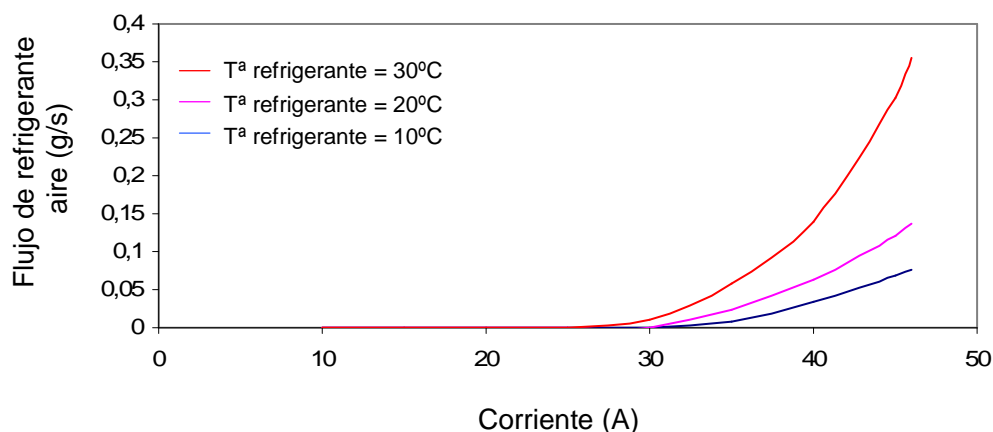
Corriente (A)	10°C		20°C		30°C	
	Aire (g/s)	Agua (g/s)	Aire (g/s)	Agua (g/s)	Aire (g/s)	Agua (g/s)
10	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0,009533	0,009123
35	0,007909	0,007625	0,02318	0,0209	0,05838	0,04579
40	0,03371	0,0291	0,06292	0,04854	0,1396	0,08426
45	0,06741	0,05117	0,1212	0,07719	0,3016	0,1247
46	0,07542	0,05566	0,1363	0,08304	0,3556	0,133

**Tabla 27:** Relación entre la corriente demandada, la temperatura del refrigerante y el tipo de fluido.

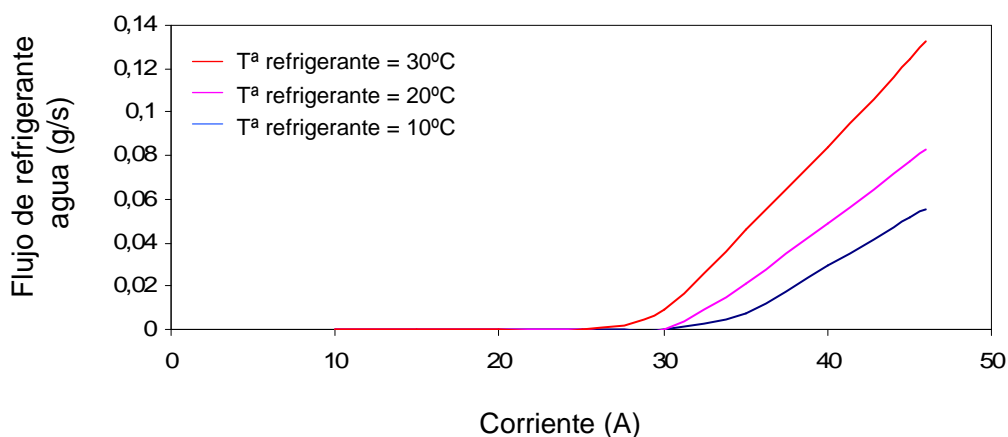


Por otra parte, también puede observarse como aumenta el flujo de refrigerante a medida que lo hace su temperatura, ya que cuanto más caliente esté, menor es su capacidad para intercambiar temperatura.

Este efecto se puede ver en la Figura 113 (para el caso del aire), y en la Figura 114 (para el caso del agua).



**Figura 113:** Variación del flujo de refrigerante (aire) en función de la corriente demandada, para distintas temperaturas del refrigerante.



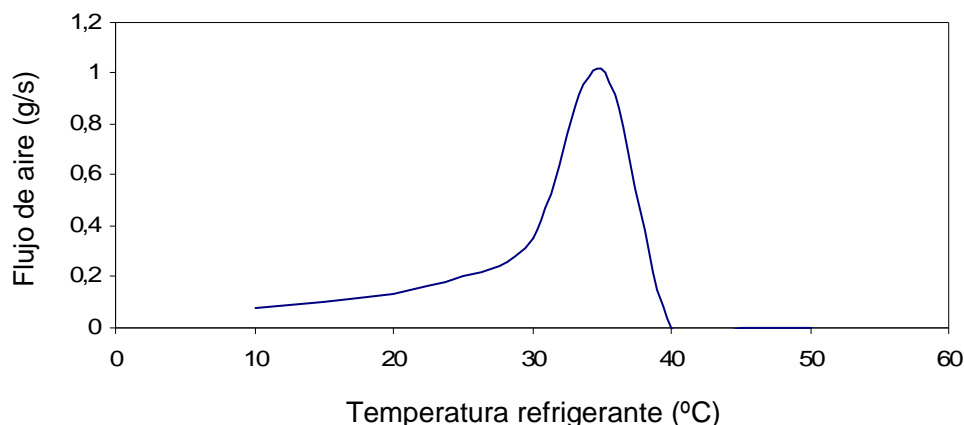
**Figura 114:** Variación del flujo de refrigerante (agua) en función de la corriente demandada, para distintas temperaturas del refrigerante.

Para el caso de la refrigeración forzada por aire, podría ocurrir que éste esté tan caliente que sea incapaz de enfriar el sistema de forma efectiva. En tal caso sería necesario cambiar el fluido refrigerante por otro que tuviera un valor mayor de conductividad térmica y, por lo tanto, mejores propiedades para evacuar el exceso de calor.

En la Figura 115 se representa un modelo de pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones refrigerada por aire, en el que se va incrementando la temperatura de éste hasta llegar a un punto en que el aire que circula por los diferentes conductos del apilamiento, sencillamente no es capaz de enfriar el sistema. Como puede observarse, para mantener el apilamiento dentro de su temperatura normal de funcionamiento, el flujo de

aire va aumentando de forma aproximadamente lineal a medida que lo hace su temperatura. Sin embargo y debido a las propiedades termodinámicas del aire, llega un momento en que la diferencia entre su temperatura y la del apilamiento es tan pequeña que el refrigerante se ve incapaz de evacuar más calor, por lo que se hace necesario utilizar otro tipo de fluido.

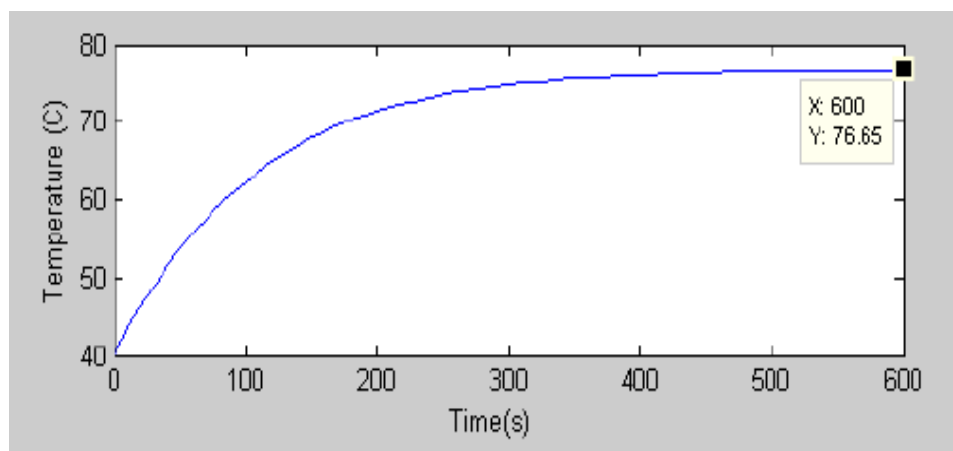
En la gráfica de la Figura 115 se representa este punto mediante la caída a cero del flujo de refrigerante, situado aproximadamente en torno a los 35°C de temperatura del aire.



**Figura 115:** Representación gráfica del punto de cambio entre aire y agua como refrigerante, en función de la corriente demandada y de la temperatura.

Los resultados obtenidos en el modelado térmico de este Proyecto de Fin de Carrera arrojan unos resultados muy similares a los descritos por Shevock [69]. En su documento, Shevock afirma que el Módulo Nexa está diseñado para trabajar a temperaturas ambientales por debajo de los 40°C, de manera que su sistema de refrigeración trata de mantener la temperatura de funcionamiento en torno a los 60°C. La velocidad máxima que puede alcanzar el ventilador es de 7.7 m/s.

El caso más extremo se da cuando la temperatura ambiente es de 40°C, y la demanda de corriente es de 46A. En tal situación la temperatura del sistema alcanzaría los 76.65°C, lo cual supera con creces la temperatura de funcionamiento deseada.



**Figura 116:** Variación de la temperatura del apilamiento en función del tiempo transcurrido extraído del modelo de Shevock[69]. Puede observarse la similitud con la figura 109 del Modelado Térmico.

## *Capítulo 12*

---

# *Modelado General de la Pila de Combustible PEM*

### *12.1. Introducción*

En los capítulos anteriores de este Proyecto de Fin de Carrera se han desarrollado modelados que estudian el comportamiento de una pila de combustible PEM desde los puntos de vista de gestión del agua, eléctrico y térmico. En este capítulo se han tomado esos modelados y se han unido para formar un único modelo que simula el comportamiento de los elementos más relevantes de una pila de combustible.

Como ya es sabido, existen básicamente dos tipos de modelos. Uno es teórico, basado en las ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema, mientras que el otro es semiempírico, basado en prácticas experimentales.

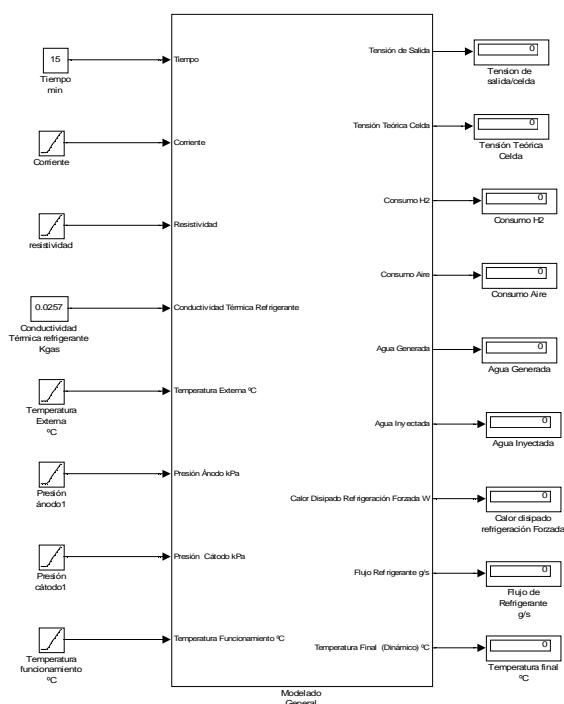
Hasta ahora se han desarrollado modelados basados en ecuaciones, con las únicas excepciones de los modelados de pérdidas resistivas y variación térmica del sistema en base al tiempo de funcionamiento, para los cuales se han tomado como referencia los resultados experimentales obtenidos por Soltani y Bathaee[70].

En este capítulo se ha incluido el modelo dinámico de Soltani para la variación de temperatura de la pila en función del tiempo de funcionamiento, obteniéndose de este modo resultados más exactos que en los modelos estáticos anteriores.

### *12.2. Tensión de salida*

En la Figura 117 se muestra el esquema del modelado desarrollado en Matlab/Simulink para este capítulo. Las entradas del sistema son las que se enumeran a continuación:

- Tiempo de funcionamiento (min.).
- Corriente (A)
- Resistividad ( $\Omega/\text{cm}^2$ ).
- Conductividad térmica del aire refrigerante ( $\text{W/mK}$ ).
- Temperatura externa ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Presión del ánodo (kPa).
- Presión del cátodo (kPa).
- Temperatura de funcionamiento ( $^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 117:** Esquema Matlab/Simulink para el modelado general de una pila de combustible PEM.

De acuerdo con lo descrito por Soltani [70] y Shevock [69] en sus modelos dinámicos, se han tomado como constantes las presiones de suministro de los gases reactivos. Estos dos parámetros influyen en la resistividad interna total ofrecida por el apilamiento al paso de la corriente eléctrica y, por lo tanto, también se ha considerado esta como término constante. El tiempo de funcionamiento se ha fijado en 15 minutos, más que suficiente para que el sistema se estabilice. Del mismo modo, la conductividad térmica del refrigerante es un valor intrínseco del fluido encargado de enfriar el apilamiento, por lo que solo sería necesario variar su valor en caso de cambiar de sustancia.

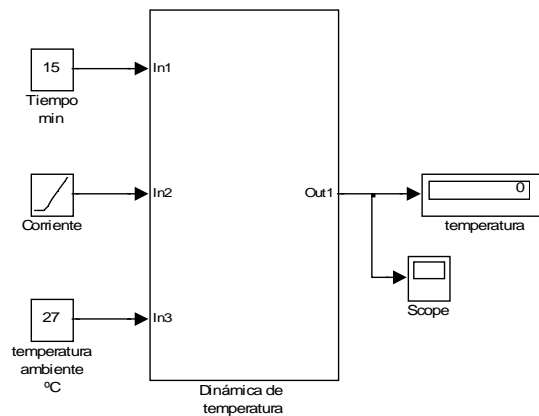
Por otra parte, los parámetros que se varían son la corriente eléctrica demandada por una carga conectada al sistema y la temperatura ambiente. Aunque la temperatura de funcionamiento del sistema queda establecida en el modelado cuando se modifican la corriente y la temperatura ambiental, se ha incluido como entrada al sistema para recalcar su influencia.

Con todo esto, se han utilizado los siguientes supuestos de funcionamiento para modelar la tensión de salida del Módulo Nexa de Ballard:

- Tiempo de funcionamiento 15 minutos.
- Corriente variable entre 5A y 46A.
- Resistividad fijada en  $0.45 \text{ } (\Omega/\text{cm}^2)$ .
- Conductividad térmica del aire  $0.0257 \text{ (W/mK)}$ .
- Temperatura externa variable entre  $10^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$ .
- Presión del ánodo fijado en 110 kPa.
- Presión del cátodo fijada en 120 kPa.
- Temperatura de funcionamiento variable entre  $10^\circ\text{C}$  y  $76.6^\circ\text{C}$ .

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 29 puede observarse como la tensión teórica de la pila de combustible no se ve afectada por la corriente que circula a través de ella ni por la temperatura ambiental. De acuerdo con la ecuación [4-23], considerando constantes las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno ( $0.2095\text{MPa}$  y  $1\text{MPa}$  respectivamente para una presión total de  $1\text{MPa}$ ), el único factor que influye en las variaciones de la tensión teórica de salida es la temperatura de funcionamiento.

El esquema de Matlab/Simulink para el modelado dinámico de la temperatura se muestra en la Figura 118, mientras que los resultados obtenidos están en la Tabla 28.



**Figura 118:** Esquema Matlab/Simulink para el modelado dinámico de variación de la temperatura [70].

Corriente (A)	T <sup>a</sup> . Funcionamiento T <sup>a</sup> . ambiente $10^\circ\text{C}$	T <sup>a</sup> . Funcionamiento T <sup>a</sup> . ambiente $20^\circ\text{C}$	T <sup>a</sup> . Funcionamiento T <sup>a</sup> . ambiente $30^\circ\text{C}$
5	32,99	32,99	33,04
10	38,4	38,46	38,51
15	43,88	43,93	43,99
20	49,38	49,42	49,47
25	54,89	54,93	54,96
30	60,42	60,44	60,47
35	65,95	65,97	65,99
40	71,49	71,5	71,51
46	76,63	76,65	76,65

**Tabla 28:** Variación de la temperatura de funcionamiento en función de la demanda de corriente, para varias temperaturas ambientales.

Sin embargo y debido a las polarizaciones explicadas en capítulos anteriores, la tensión real obtenida a la salida del apilamiento va decreciendo a medida que se demanda más corriente eléctrica.

Corriente (A)	Temperatura ambiental 10°C		Temperatura ambiental 20°C		Temperatura ambiental 30°C	
	Salida (V)	Teórica (V)	Salida (V)	Teórica (V)	Salida (V)	Teórica (V)
5	42,0603	57,011	42,0556	57,011	42,0509	57,011
10	38,634	56,776	38,6293	56,776	38,6246	56,776
15	35,5414	56,541	35,5367	56,541	35,532	56,541
20	32,5757	56,353	32,571	56,353	32,5663	56,353
25	29,6711	56,118	29,6664	56,118	29,6664	56,118
30	26,7994	55,883	26,7994	55,883	26,7947	55,883
35	23,9465	55,883	23,9465	55,648	23,9418	55,883
40	21,0983	55,413	21,0983	55,413	21,0936	55,413
46	17,6203	55,131	17,6673	55,131	17,6673	55,131

**Tabla 29:** Relación de tensiones de salida de la pila y de tensiones teóricas en función de la demanda de corriente para diversas temperaturas ambientales.

### 12.3. Consumos

Tal y como se ha explicado en el Capítulo 5 “Electricidad de las pilas de combustible”, el consumo de hidrógeno, el consumo de aire y la cantidad de agua producida responden únicamente a la demanda de corriente del sistema y a la estequiometría de los gases reactantes. Por lo tanto, los datos obtenidos en el modelado para cada temperatura ambiental son exactamente los mismos.

Corriente (A)	Consumo H <sub>2</sub> (g/s)	Consumo Aire (g/s)	Generación H <sub>2</sub> O(g/s)
5	0,002946	0,1677	0,02194
10	0,005891	0,3354	0,04388
15	0,008837	0,5031	0,06582
20	0,01178	0,6708	0,08776
25	0,01473	0,8385	0,1097
30	0,01767	1,006	0,1316
35	0,02062	1,174	0,1536
40	0,02356	1,342	0,1755
46	0,0271	1,543	0,2018

**Tabla 30:** Relación de consumos de hidrógeno, aire y generación de agua en la pila de combustible en función de la demanda de corriente.

### 12.4. Humidificación del Sistema

En la Tabla 31 pueden verse los resultados obtenidos en el modelado general para el caso del agua inyectada en el apilamiento. De modo similar a como se describió en el Capítulo 11 “Modelado Térmico”, y teniendo en cuenta las temperaturas alcanzadas para

cada corriente (Tabla 28), puede comprobarse como varía la necesidad de inyectar agua en la membrana polimérica en función del nivel de carga.

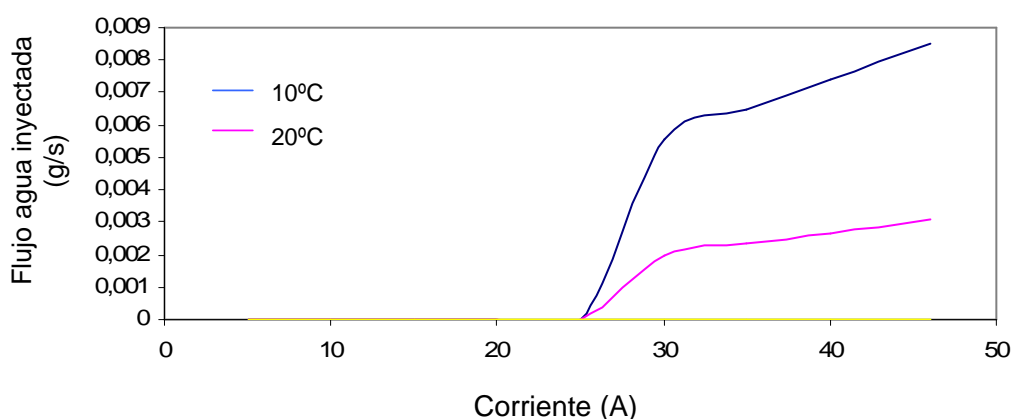
Cuanto más caliente está el aire, más cantidad de humedad es capaz de absorber, de manera que si en condiciones de elevada temperatura ambiental se introduce aire en la pila de combustible, también se estará introduciendo cierta cantidad de agua. Si por el contrario la temperatura ambiental es baja, aunque se introduzca la misma cantidad de aire en la pila la humedad contenida será menor. Como se ha explicado en capítulos anteriores, el responsable de este fenómeno es la presión de saturación del aire, dependiente únicamente de la temperatura ambiental.

Corriente (A)	Agua inyectada (g/s) T <sup>a</sup> . ambiente 10°C	Agua inyectada (g/s) T <sup>a</sup> . ambiente 20°C	Agua inyectada (g/s) T <sup>a</sup> . ambiente 30°C
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
20	0	0	0
25	0	0	0
30	0,005546	0,001999	0
35	0,006471	0,002332	0
40	0,007395	0,002666	0
46	0,008504	0,003065	0

**Tabla 31:** Agua inyectada en función de la corriente demandada para varios casos de temperatura ambiental.

De manera que para este caso particular, cuando el aire introducido en el apilamiento está a 30°C de temperatura, no es necesario humedecer la membrana polimérica mediante aportación extra de agua. Por el contrario, para condiciones de relativa baja temperatura ambiental (10°C y 20°C) y a partir de una demanda de 30A, es necesario aportar agua al sistema. En estas condiciones la temperatura del apilamiento alcanza unos 60.5°C (Tabla 28), y el aire no contiene agua en cantidad suficiente como para mantener la membrana correctamente hidratada.

La evolución en la cantidad de agua que se debe inyectar puede verse en la Figura 119.



**Figura 119:** Cantidad de agua inyectada en el apilamiento en función de la demanda de corriente para varias temperaturas ambientales.

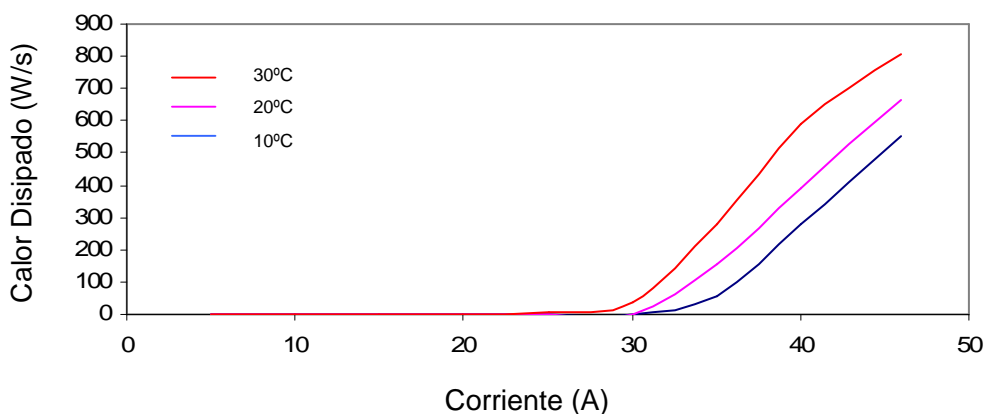
### 12.5. Refrigeración

De acuerdo con lo visto en el Capítulo 11 “Modelado Térmico”, la pila de combustible PEM es capaz de intercambiar calor con su entorno por simple contacto con el aire que la rodea. Dependiendo de la corriente que se demande y de la temperatura ambiental, esta cantidad de calor disipado variará enormemente.

Corriente (A)	Calor disipado (W/s) T <sup>a</sup> . ambiente 10°C	Calor disipado (W/s) T <sup>a</sup> . ambiente 20°C	Calor disipado (W/s) T <sup>a</sup> . ambiente 30°C
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
20	0	0	0
25	0	0	7,112
30	0	0	39,05
35	58,14	157,4	279,1
40	281,8	388	591,1
46	550	664,6	807,2

**Tabla 32:** Calor disipado por el apilamiento mediante refrigeración forzada para varias temperaturas ambientales en función de la demanda de corriente.

Cuando el apilamiento alcanza cierta temperatura, se hace necesario forzar la refrigeración mediante un ventilador que evacue el exceso de calor que el sistema no es capaz de disipar por si mismo. Los datos obtenidos en el modelado muestran que la cantidad de calor que hay que disipar por refrigeración forzada aumenta con la corriente y con la temperatura ambiental. Estos resultados se pueden ver en la Tabla 32 y en la Figura 120.



**Figura 120:** Calor disipado por la pila de combustible mediante refrigeración forzada en función de la demanda de corriente.

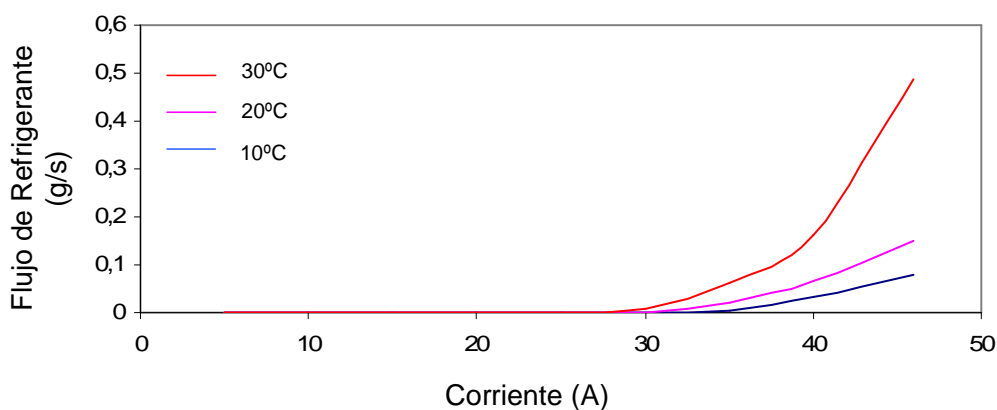
Siguiendo la misma tónica que en el caso anterior, el flujo de aire utilizado como refrigerante aumentará de la misma manera que el calor disipado, esto es, junto con la corriente y la temperatura ambiental.



Es de destacar que en la Figura 120 el aumento del calor disipado se representa mediante líneas prácticamente paralelas para cada temperatura ambiental, dejando entre ellas un espacio casi equidistante. Y sin embargo, a pesar de variar en función de los mismos parámetros, la evolución del flujo de refrigerante representada en la Figura 121 es distinta al del calor disipado. Esto es debido a que cada vez se hace necesario utilizar más cantidad de aire para enfriar el sistema, llegando a utilizarse seis veces más cantidad de aire cuando la temperatura ambiental es de 30°C que cuando es de 10°C (Tabla 33).

Corriente (A)	Refrigerante (g/s) T <sup>a</sup> . ambiente 10°C	Refrigerante (g/s) T <sup>a</sup> . ambiente 20°C	Refrigerante (g/s) T <sup>a</sup> . ambiente 30°C
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
20	0	0	0
25	0	0	0,001462
30	0	0	0,00676
35	0,006071	0,02217	0,06217
40	0,03357	0,06616	0,1621
46	0,07907	0,1517	0,4872

**Tabla 33:** Cantidad de aire necesario para enfriar el apilamiento, mediante refrigeración forzada, para varias temperaturas ambiente y en función de la demanda de corriente.



**Figura 121:** Cantidad de refrigerante (aire) necesario para enfriar el apilamiento, en función de la demanda de corriente para varias temperaturas ambientales.



---

# Conclusiones y Trabajos Futuros

### 13.1. Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en el modelado, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- El modelo Matlab/Simulink desarrollado a partir de las ecuaciones que rigen el comportamiento de las pilas de combustible de membrana de Intercambio de Protones es aplicable a cualquier sistema de este tipo, siempre y cuando trabaje a temperaturas por debajo de los 100°C.
- En general y de cara al comportamiento eléctrico, cuanta más humedad contenga la membrana polimérica, y siempre que ésta no esté inundada, menos resistencia ofrecerá al paso de la corriente eléctrica.
- La presión de suministro de hidrógeno influye de manera muy notable en la resistividad del apilamiento, disminuyendo a medida que se incrementa la presión de alimentación. La presión del cátodo apenas influye en el comportamiento eléctrico.
- La corriente de pérdidas por efecto Crossover esta influenciada por la temperatura, el espesor de la membrana y por la presión de suministro de hidrógeno. Sin embargo, puede concluirse que no está afectada por la superficie de contacto entre la membrana polimérica y los electrodos.
- Las variaciones más significativas en la curva de polarización están determinadas por la densidad de la corriente de intercambio, la temperatura de funcionamiento y por el valor de la corriente límite.
- El comportamiento térmico se basa en que la energía de “todo lo que entra” en el sistema, es igual a la energía de “todo lo que sale”.

- La temperatura del entorno de la pila de combustible ha demostrado tener una influencia muy notable en su comportamiento, tanto de cara a la necesidad de humedecer el sistema como a forzar su refrigeración.
- El sistema puede funcionar sin necesidad de forzar su refrigeración por aire cuando trabaja a una temperatura ambiental de 25°C, y si la demanda de corriente no excede los 25 A.

### ***13.2. Trabajos Futuros***

La tecnología de las pilas de combustible es tan extensa que resulta complicado hacer un estudio completo de la misma en un solo trabajo, como puede ser este Proyecto de Fin de Carrera.

Para que un sistema completo basado en una pila de combustible funcione correctamente, es necesario incluir una serie de subsistemas que se fundamentan en muy diversas especialidades de la ingeniería.

Como estudiante de ingeniería y después de haber profundizado en el estudio de la tecnología de las pilas de combustible, he de reconocer que sería necesario seguir trabajando en el modelado de todos esos sistemas auxiliares que acompañan a este tipo de dispositivos, pero un trabajo de ese calibre bien merece un proyecto aparte.

Los subsistemas que intervienen en el funcionamiento de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones se componen de un sistema de humidificación, ventiladores, compresores, reguladores, convertidores e inversores. Todos ellos son externos al propio apilamiento, y al mismo tiempo resultan fundamentales para su funcionamiento.

Aparte de estos sistemas auxiliares, sería necesario desarrollar un modelado dinámico para estudiar de manera exacta las relaciones existentes entre la corriente que circula a través del sistema, las presiones de suministro de los gases reactantes, la temperatura de funcionamiento del apilamiento y la resistencia interna total ofrecido por el sistema.

A este respecto, en el modelado estático desarrollado en este Proyecto de Fin de Carrera se han considerado constantes las temperaturas de funcionamiento del sistema y las presiones de suministro de los gases, lo cual no deja de ser mas que una aproximación a los resultados obtenidos en un futuro y posible modelo dinámico.

Otra posible extensión sería desarrollar un modelo que contemple la posibilidad de utilizar tanto refrigerantes gaseosos como líquidos. Se ha visto en modelado térmico de este Proyecto de Fin de Carrera como el aire atmosférico movido por el ventilador no es capaz de enfriar el sistema cuando la temperatura ambiente supera los 35°C. En tal caso, sería necesario disponer de un sistema de refrigeración que funcionase con líquido, lo cual implica modelar un sistema completo de radiadores y de bombas auxiliares.

# ANEXOS



---

# *Eficiencia de la Pila de Combustible. El ciclo de Carnot*

### ***1. Concepto de irreversibilidad***

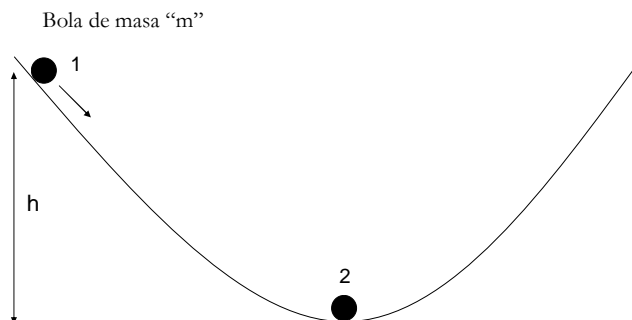
A lo largo de este Proyecto de Fin de Carrera se han hecho numerosas menciones al Ciclo de Carnot, especialmente cuando se hace referencia al rendimiento de los generadores electroquímicos de potencia. Pero, ¿Qué es el Ciclo de Carnot y en que se basa?

Antes de comenzar a explicar nada, es conveniente resumir brevemente el significado de un fenómeno conocido como Irreversibilidad, el cual también se ha mencionado en numerosas ocasiones a lo largo de este trabajo.

Básicamente y en términos generales, se puede decir que un proceso es reversible cuando puede moverse entre dos puntos bien diferenciados sin aporte extraordinario de energía. Como cabría esperar, el mismo proceso sería irreversible si para moverse entre dos puntos, se necesita aplicar energía en cualquiera de sus formas [66].

Sin embargo, la mejor manera de entender la irreversibilidad es con un ejemplo:

Si se tiene una bola de masa “ $m$ ” en la posición “1”, ésta, al estar inmóvil, no tiene energía cinética. Sin embargo tiene energía potencial. Dicha energía potencial depende de la gravedad en ese punto, de la masa de la bola y de la altura “ $h$ ” a la que se encuentre.



**Figura 122:** Esquema explicativo del concepto de Reversibilidad.

Cuando la bola se desliza hasta llegar al punto “2”, la energía potencial se hace cero, pero la energía cinética en ese punto se hace máxima. Dicha cantidad va a depender de la masa de la bola y de la velocidad alcanzada en ese punto y, además, su valor es el mismo que el de la energía potencial en el punto “1”.

Por lo tanto, la bola podría moverse entre los puntos “1” y “2” sin aporte extra de energía. Esto es, cuando la bola vuelva a su posición inicial en el punto “1”, recuperará completamente su energía potencial.

Estamos ante un proceso Reversible.

Todo lo anterior sería válido si no existieran fuerzas de rozamiento que hacen que la energía potencial del punto “1”, sea ligeramente mayor que la energía cinética en el punto “2”.

De manera que, en la vida real, parte de la energía potencial contenida en la bola en el punto “1” va a transformarse en calor debido a la fricción, el viento y el rozamiento en general. Por lo tanto, si se desea devolver la bola exactamente a su posición inicial, es necesario aplicar energía por un valor igual al calor desprendido en su desplazamiento desde el punto “1” al punto “2”.

Estamos ante un proceso Irreversible.

Como reseña es conveniente decir que el término “Pérdidas” no es un término demasiado preciso, ya que la energía, como tal, no se pierde, sino que se transforma en calor. En ingeniería siempre es mejor hablar de procesos reversibles o irreversibles, ya que describen las situaciones reales de cambios energéticos con mayor rigor [50][66].

## ***2. El Ciclo de Carnot***

Llegados a este punto, ya estamos en condiciones de explicar en qué consiste exactamente el Ciclo de Carnot.

Nicolás Léonard Sadi Carnot fue un brillante ingeniero francés que, en 1828, publicó un libro titulado “Reflexiones sobre la fuerza motriz del calor y sobre las máquinas capaces de desarrollar esta fuerza”.



En dicho libro, muy avanzado para su tiempo, afirmaba que para poder explicar el principio de obtención del movimiento a partir de calor en toda su extensión, es necesario estudiarlo independientemente de cualquier tipo de agente, y usar razonamientos aplicables a cualquier máquina térmica existente.

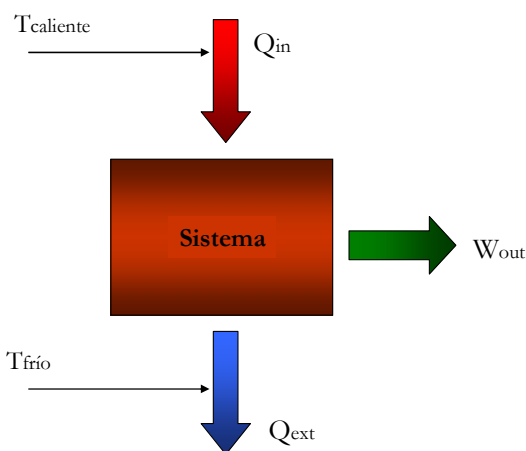
En cualquier caso, lo que Sadi Carnot se preguntaba es el modo en que se produce trabajo en las máquinas térmicas, y cuales eran las magnitudes que limitaban ese proceso. Ante todo, era necesario comprender y demostrar que un cuerpo caliente, por si solo, es incapaz de producir trabajo. Por lo tanto, para que una máquina térmica pueda generar trabajo, es necesario que disponga de un cuerpo caliente (calentador), y de otro frío (refrigerador).

En una máquina térmica (como por ejemplo, una máquina de vapor), debe existir un cuerpo de trabajo que conduzca el calor “por su camino” para transformarlo en trabajo.

Es aquí donde entra el concepto de irreversibilidad. En una máquina corriente de vapor, el calentador es la caldera, en la cual el agua se transforma en vapor, y el refrigerador es el condensador, donde el vapor, después de haber realizado un trabajo mecánico, se condensa y se transforma nuevamente en agua. Por lo tanto, si se desea que continúe el ciclo de producción de trabajo, es necesario volver a calentar el vapor y condensarlo de nuevo, lo cual implica que el proceso es del todo irreversible.

Carnot explicaba que la producción de trabajo se debía al flujo de ese “cuerpo de trabajo” mencionado antes, algo que no acababa de entender y a lo que denominó “Calórico”. Según esta teoría, el calórico (Energía) se conserva en todo momento.

Dejando un poco de lado las analogías, lo que viene a decir en Ciclo de Carnot es que una máquina térmica, para producir trabajo, tiene que trabajar entre un foco caliente y otro frío, de manera que la eficiencia de Carnot es la máxima eficiencia que se puede obtener de un motor cuando éste opera entre dos temperaturas distintas [66].



**Figura 123:** Esquema de un sistema que intercambia calor entre un foco caliente ( $Q_{in}$ ), y un foco frío ( $Q_{ext}$ ), para extraer un trabajo ( $W_{out}$ ).

Según el esquema anterior, el calor entrante en la máquina térmica es menor que el trabajo obtenido de ella:

$$W_{out} < Q_{in} \quad [A1-1]$$

El rendimiento del Ciclo de Carnot para una máquina térmica viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad [A1-2]$$

A día de hoy, la inmensa mayoría de las máquinas existentes se mueven gracias a los combustibles fósiles, ya sean los motores de nuestros coches, los reactores de los aviones o las turbinas de las centrales eléctricas, y como tales, están influenciadas por las limitaciones de rendimiento del Ciclo de Carnot.

Sin embargo este no es el caso de las pilas de combustible PEM. Ya que transforman la energía contenida en un combustible directamente en electricidad, sin necesidad de pasar por ningún proceso intermedio.

Por este motivo, una pila que opera a baja temperatura (unos 60°C), y suponiendo una temperatura ambiente de 25°C, deberá tener un rendimiento considerablemente superior al de una máquina térmica que opere en las mismas condiciones de temperatura.

En definitiva, se puede afirmar que el término irreversibilidad implica equilibrio, de manera que la tensión reversible de una pila de combustible viene a ser el voltaje producido por ésta cuando se encuentra en equilibrio termodinámico. Y por lo tanto, las ecuaciones que modelan el comportamiento de una pila de combustible solo son aplicables en tales condiciones de equilibrio [50].

### ***3. Poder calorífico de los combustibles. Eficiencia***

Para convertir agua líquida en vapor es necesario aplicar calor; la cantidad de calor necesaria para ello se denomina Calor Latente de Vaporización. Por este motivo, los cálculos de entalpía en las pilas de combustible de hidrógeno y oxígeno difieren bastante, dependiendo de si el agua generada como producto está en fase líquida o en fase gaseosa.

Cuando el agua está en fase líquida, el valor de entalpía es  $\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$ , mientras que si está en fase gaseosa  $\Delta H = -241 \text{ kJ/mol}$ .

Básicamente, la diferencia entre estos dos números viene a decir que se puede recuperar mas calor del agua obtenida si ésta se puede condensar hasta llegar a la fase líquida. El calor extra recuperado durante la condensación es precisamente este Calor Latente de Vaporización del que se ha hablado antes.

Por lo tanto, debido a que el mero hecho de condensar el vapor de agua significa mayor cantidad de calor recuperado, el valor de entalpía para el agua líquida recibe también el nombre de Poder Calorífico Superior, o HHV (de sus siglas en ingles Higher Heating Value). Del mismo modo, la entalpia del vapor de agua se denomina Poder Calorífico Inferior, o LHV (de sus siglas en ingles Lower Heating Value) [50].

Una vez que se ha llegado hasta aquí, la pregunta es: ¿Cual de estos dos valores debería usarse en el cálculo de la eficiencia de las pilas de combustible?.

La respuesta es que los cálculos mas reales se obtienen utilizando el Poder Calorífico Superior o HHV. Este término es mas adecuado que el LHV porque incluye todo el calor que en teoría se puede recuperar de la combustión del hidrógeno.

Es decir, si toda la energía basada en el Poder Calorífico Superior pudiera ser convertida íntegramente en energía eléctrica, se podría obtener un potencial de celda de 1.482 V, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \left( h_{H_2O(l)} - \left( h_{H_2} + \frac{1}{2} h_{O_2} \right) \right) \\ \Delta H &= \left( -286002 \frac{J}{mol(H_2O)} - \left( 0 + \frac{1}{2} \cdot 0 \right) \right) = -286002 \frac{J}{mol} \\ E_r &= \left| \frac{\Delta G}{nF} \right| = \frac{286002 \frac{J}{mol}}{\left( \frac{2mol(e^-)}{mol(fuel)} \cdot 96487 \frac{C}{mol(e^-)} \right)} = 1.482 \frac{J}{C} = 1.482V\end{aligned}\quad [A1-3]$$

Como ya se ha visto en secciones anteriores, el potencial máximo teórico de una pila de combustible está afectado por el término  $T\Delta S$ , y su valor es  $E=1.229V$ , que es la tensión máxima que se podría obtener de una celda si la energía libre de Gibbs se transformara íntegramente en electricidad [50].

Llegados a este punto, estamos ya en condiciones de calcular el valor de la eficiencia de las pilas de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM).

La eficiencia de una pila de combustible ideal esta basada en la entalpía de formación de agua líquida a la salida, y se obtiene mediante la siguiente relación, la cual, utilizando los valores de tensión deducidos arriba, concluye que la máxima eficiencia de una pila de combustible PEM es del 83%.

$$\eta_{Pila\_Combustible} = \Delta G / \Delta H = \frac{\Delta G / nF}{\Delta H / nF} = \frac{1.229V}{1.482V} = 0.83 \quad [A1-4]$$

Se puede llegar a la misma conclusión utilizando los valores de entalpía y Energía Libre de Gibbs obtenidos en las secciones anteriores:

$$\eta_{Pila\_Combustible} = \Delta G / \Delta H = \frac{237.2KJ/mol}{286KJ/mol} = 0.83 \quad [A1-5]$$

En todos estos cálculos de eficiencia es importante reseñar que el valor  $\Delta G$  varía en función de la temperatura a la que opera el dispositivo.

Así por ejemplo, para una pila hidrógeno/oxígeno que opera por encima de los 100°C, los valores de entalpía y de entropía que deben tomarse para los cálculos de Energía Libre de Gibbs serán los del agua en estado de vapor. Por debajo de los 100 °C, dichos valores corresponderán a los del agua en fase líquida [41].

---

# *Tipos de Pilas de Combustible*

### **1. Introducción**

A lo largo de este Proyecto de Fin de Carrera, se ha hablado exclusivamente de las pilas de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM). Pero esto no significa ni muchísimo menos que éste último sea el único tipo de pila existente; es mas, existen numerosos tipos de generadores electroquímicos de potencia cuya viabilidad tecnológica y económica se están investigando actualmente.

Cada tipo de pila de combustible trabaja en unas condiciones de operación distintas de las demás, pero la diferencia más notable es su temperatura de funcionamiento. Así por ejemplo, las pilas PEM se incluyen dentro de las llamadas “Pilas de baja temperatura”, mientras que las de Carbonatos Fundidos o las de Óxidos Sólidos se incluyen en el grupo de “Pilas de alta temperatura”.

Del mismo modo, existen pilas apropiadas para generación de potencia estacionaria (Pilas de Ácido Fosfórico para centrales generadoras), y pilas para aplicación en automoción (Membrana de Intercambio de Protones).

Los tipos de pilas mas comunes actualmente son las que se muestran a continuación. La principal deferencia entre ellas, además de la temperatura de funcionamiento, es la forma en que se produce la reacción electroquímica que les permite generar potencia, lo cual implica diferencias en la potencia generada [49][41].

- Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)
- Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)
- Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)
- Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)
- Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)
- Pilas de Combustible de Zinc (ZAFC)
- Pilas de Combustible Cerámicas (PCFC)
- Pilas de Combustible Biológicas (BFC)

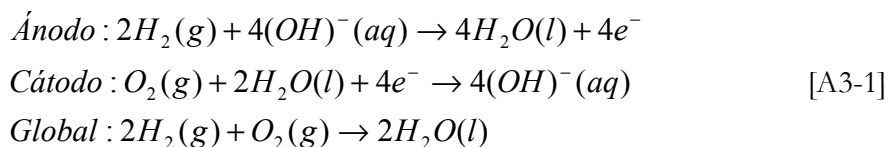
## 2. Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)

Tal y como se ha mencionado anteriormente, este tipo de pilas han sido utilizadas por la NASA en misiones espaciales, ya que pueden generar potencia de manera fiable con una eficiencia que ronda el 70%. Su temperatura de operación es de unos 250°C., y el electrolito está compuesto de una matriz empapada de una disolución acuosa de hidróxido de potasio, de ahí la denominación “Alcalina”.

El hecho de disponer de una solución acuosa como electrolito es, de por sí, una ventaja, ya que la reacción química del cátodo se lleva a cabo más rápidamente, lo cual mejora notablemente las características de funcionamiento.

Actualmente existen varias compañías que están investigando métodos de reducción de costes y obtención de mayor flexibilidad de operación, tales como JPL, UTC y Ballard.

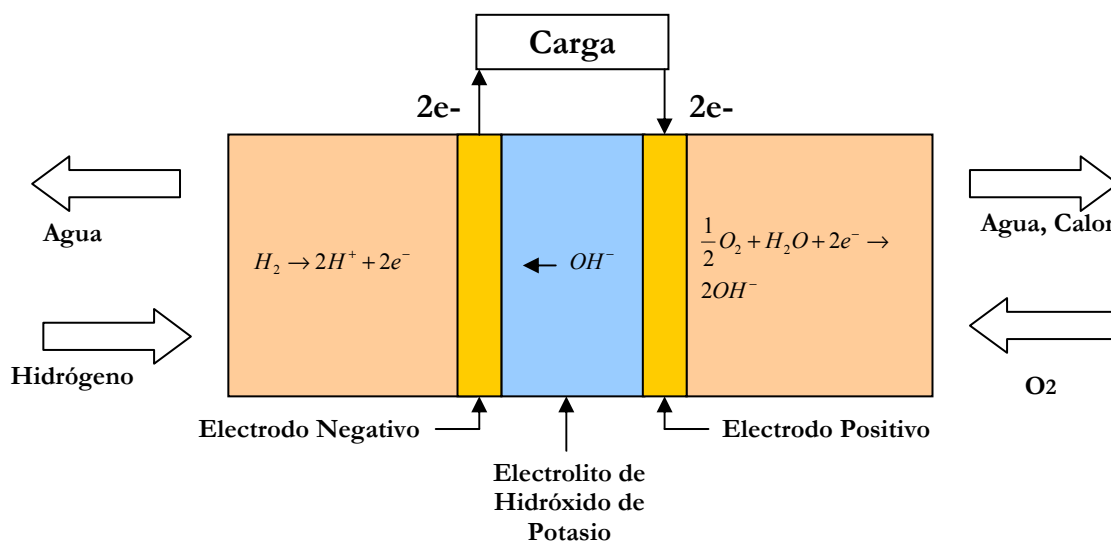
Una pila alcalina típica es capaz de generar una potencia que oscila entre los 300 W y los 5 kW [55], y la reacción electroquímica que se produce en su interior es la siguiente:



Una ventaja de las pilas alcalinas respecto a las PEM, es que los materiales necesarios para su funcionamiento, tales como el propio electrolito y los catalizadores, son más baratos que en el resto de generadores electroquímicos; este tipo de dispositivo admite tanto metales preciosos como no preciosos (Níquel, por ejemplo), lo cual podría convertir a las AFC en un posible candidato para la generación estacionaria de baja potencia.

Sin embargo, existe un problema costoso de resolver que no permite que las pilas de Alcalinas sean viables para tal efecto. El problema es que, para alimentar el dispositivo, se deben suministrar hidrógeno y oxígeno en estado puro. Las pilas AFC no toleran las pequeñas partículas carbonosas que se puedan encontrar en el oxígeno procedente de la atmósfera, ya que contaminan el electrolito de KOH [49].

Este problema no tenía excesiva importancia en los programas espaciales en los que se utilizaron pilas de combustible alcalinas, ya que mediante su uso se podía incluso aprovechar el agua generada para bebida de la tripulación, o para humidificación de los habitáculos.



**Figura 124:** Pila de Combustible Alcalina (AFC)

Sin embargo, la problemática asociada a la necesidad de utilizar reactivos puros ha provocado que esta tecnología se encuentre actualmente en estado de relativo abandono, ya que el interés de su estudio ha decaído en los últimos años a favor del estudio de la tecnología PEM.

### 3. Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

La pila de Ácido Fosfórico se encuentra dentro del grupo de generadores electroquímicos disponibles en el mercado. Existen varios cientos de sistemas de este tipo que se han fabricado, probado, comercializado e instalado a lo largo del mundo, y se utilizan para generación estacionaria de potencia.

Las mayoría de las centrales eléctricas que las utilizan generan potencias de entre 50 y 200 kW., pero también existen estaciones que operan con potencias de entre 1MW y 5MW.

Sin embargo, la mayor planta generadora de potencia mediante pila de combustible de tipo PAFC construida hasta la fecha, se encuentra en Tokio y es capaz de generar hasta 11 MW de potencia [49].

Este tipo de generador electroquímico puede producir electricidad con una eficiencia del 40%, de manera que se puede utilizar el vapor obtenido para cogeneración.

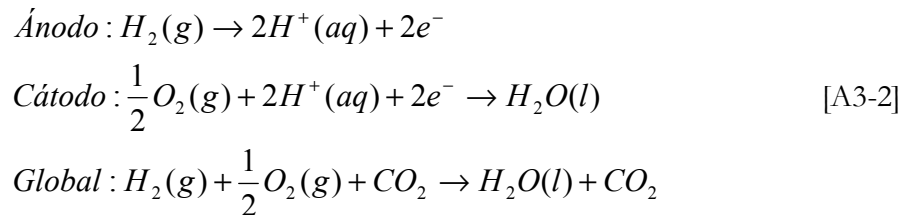
Las PAFC funcionan en un rango de temperaturas de entre 150°C y 220 °C, ya que a temperaturas inferiores el electroólito no conduce bien los iones.

Dado que las pilas de ácido fosfórico también usan platino como catalizador en el ánodo, comparten con las PEM el problema del envenenamiento por CO.

Por fortuna este efecto se reduce considerablemente a medida que aumenta la temperatura, ya que por encima de 190°C las pilas de combustible PAFC pueden tolerar concentraciones de Monóxido de Carbono de hasta un 1.5%.

Debido a la presencia del platino en el ánodo, el precio de estos generadores es también bastante elevado. Entre sus desventajas cabe destacar, además, que se trata de máquinas relativamente grandes y pesadas; y comparado con otras pilas de combustible, no generan demasiada potencia ni elevadas densidades de corriente.

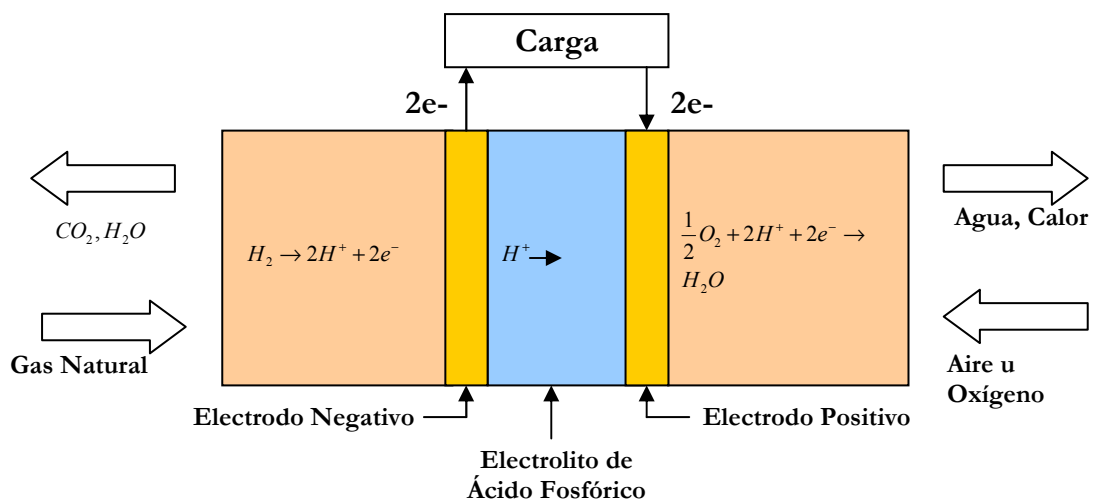
Sin embargo, la tecnología que emplean las pilas de Ácido Fosfórico es la más madura de entre las existentes actualmente. Las reacciones electroquímicas que se suceden en su interior son las siguientes [56]:



Debido a la naturaleza de su electroquímica, se puede considerar que la tecnología de pilas de combustible de ácido fosfórico es la única que ha alcanzado el mercado de forma significativa, debido fundamentalmente a los esfuerzos por las compañías UTC, Fuji, Toshiba y Mitsubishi.

A día de hoy, las investigaciones para mejorar estos sistemas se centran en los siguientes aspectos:

- Desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes, resistentes a la presencia de CO y azufre.
- Mejora significativa de las capas de difusión de los electrodos, haciéndolas más resistentes a la corrosión.
- Perfeccionar los diseños de los reformadores y sistemas auxiliares, para lograr mayor fiabilidad y menos coste.



**Figura 125:** Pila de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).



Sin embargo, y a pesar de todo el atractivo que presentan este tipo de pilas de combustible, la mayoría de empresas dedicadas a la investigación se están decantando por las tecnologías PEM y SOFC. Esta decisión se basa fundamentalmente en el alto precio de los catalizadores y de los sistemas auxiliares. Además, como se ha dicho al principio, el rendimiento de las PAFC no es el mejor y, por lo tanto, se espera que estos sistemas vayan decayendo a medida que las demás tecnologías alcancen la madurez suficiente [49].

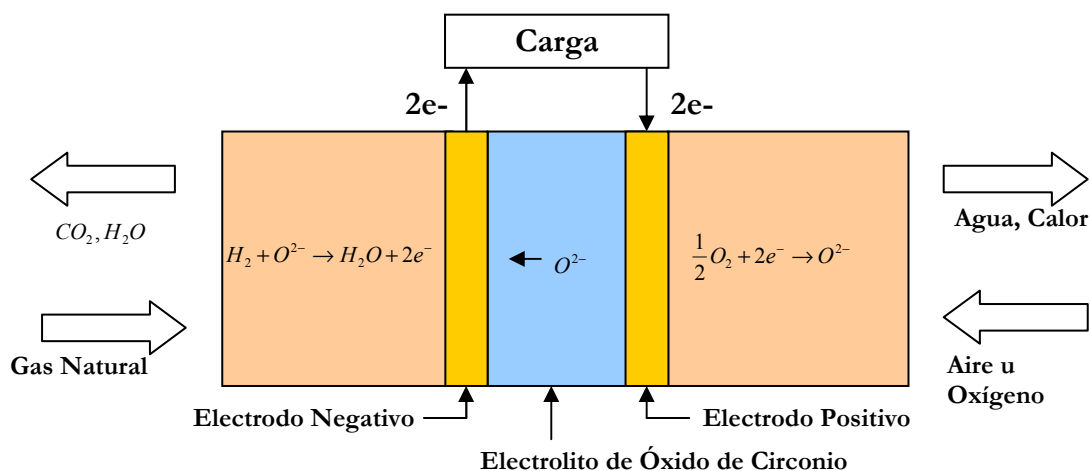
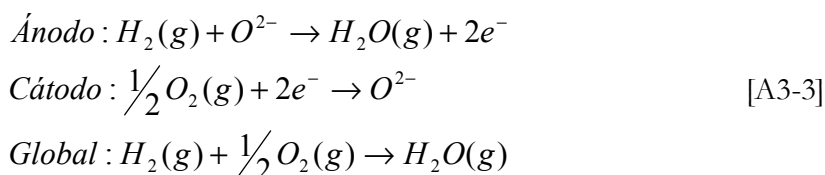
#### 4. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)

De un primer vistazo, esta tecnología de pilas de combustible parece ser bastante prometedora para aplicaciones industriales y de generación de potencia a gran escala. Varias empresas dedicadas a la investigación y desarrollo de estos equipos, ven también la posibilidad de utilizarlas en aplicaciones de automoción, así como en unidades auxiliares de generación de potencia o APU (Auxiliary Power Units).

La electroquímica de este tipo de pilas consiste básicamente en un electrolito sólido no poroso, pero que permite la circulación de iones  $O^{2-}$ . El ánodo está compuesto de óxidos de níquel o cobalto, aleados con circonio, mientras que el cátodo está formado de estroncio dopado con óxidos de manganeso. Como puede comprobarse, la química de este tipo de pilas es más complicada que en otros tipos de generadores electroquímicos. Además, las configuraciones que adoptan los apilamientos también difieren de sus homólogas.

Existen tres formas principales de construir celdas de óxidos sólidos: tubular, bipolar u plana.

En cualquier caso, la temperatura de funcionamiento puede llegar a alcanzar los  $1000^{\circ}\text{C}$ , con un rendimiento de entre el 60% y el 85%, posibilidad de utilización en cogeneración y potencia de salida de hasta 100 kW. Las reacciones que ocurren en su interior se representan mediante las siguientes ecuaciones:



**Figura 126:** Pila de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC).

Como se ha dicho hace un momento, las pilas de combustible SOFC se pueden construir de varias maneras diferentes. La más popular de todas ellas es la Pila Tubular, cuya tecnología esta próxima a la comercialización, y que esta siendo desarrollada por varias empresas a lo largo del mundo.

La tecnología tubular ha demostrado ser capaz de producir más de 220 kW; Japón cuenta actualmente con dos unidades de 25 kW en estado operativo, y en Europa se están realizando pruebas en una planta de 100 kW. Referencia.

Aunque las Pilas de Óxidos Sólidos operan a temperaturas mayores que las de Carbonatos Fundidos (MCFC), su eficiencia teórica no es tan buena como en estas últimas. Sin embargo, el exceso de calor producido en las pilas SOFC (entre 850°C y 1000°C) resulta útil si se emplea en cogeneración. Las pilas SOFC operan a temperaturas suficientemente elevadas como para incorporar un reformador interno de combustible, de manera que el vapor reciclado y el catalizador pueden transformar el gas natural en combustible rico en hidrógeno.

Un sistema que resulta particularmente eficaz es la combinación de una Pila de Óxidos Sólidos con una turbina de gas, lo cual permitiría la posibilidad de inyectar la potencia generada en la red a modo de apoyo en los mercados eléctricos locales [49][56].

Por desgracia, en la vida real no todo resulta tan atractivo. La elevada temperatura que ofrece todas las ventajas anteriores, es también la responsable de someter a los materiales a condiciones que rozan sus límites de resistencia, obligando a utilizar procesos de fabricación caros y complejos y reduciendo la vida de la pila.

## ***5. Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)***

A día de hoy, existen principalmente dos empresas en Estados Unidos que se dedican a la comercialización de Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos: Fuel cell Energy y MC Power Corporation. Se trata de una tecnología muy prometedora y muestra de ello es el esfuerzo que se esta realizando a través del programa americano SECA (Solid State Energy Conversion Alliance). Este programa involucra dentro de un mismo proyectos tanto a universidades como a empresas dedicadas al desarrollo de sistemas de energía.

Forman parte de esta iniciativa socios tales como Acumetrics o Siemens Westinghouse [57].

El electrolito en este tipo de pilas esta compuesto por una matriz impregnada de una solución líquida que contiene carbonatos de Litio, Sodio o Potasio.

Las pilas MCFC tienen una elevada eficiencia (entre el 60% y el 85%), incluyendo cogeneración, y operan a una temperatura de entre 620°C y 660°C. .

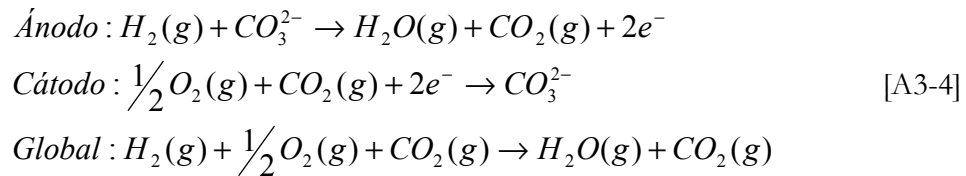
Estas elevadas temperaturas son una ventaja, ya que permiten a este tipo de pilas operar a altas eficiencias, así como otorgarle flexibilidad a la hora de utilizar el combustible. Además, la temperatura tiene que ser necesariamente alta para permitir una buena conducción iónica en el electrolito.

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos pueden utilizar una gran variedad de combustibles, tales como hidrógeno, monóxido de carbono, propano, gas natural, productos de la gasificación del carbón y aceite diesel. Son capaces de producir potencias de entre 10 kW y 2 MW, y se han probado en ellas numerosos tipos de combustibles, incluidos los anteriormente citados.

Aunque la efectividad de las pilas MCFC ha sido probada y demostrada para generación estacionaria, el hecho de operar a altas temperaturas no solo ofrece ventajas, sino también ciertos inconvenientes.

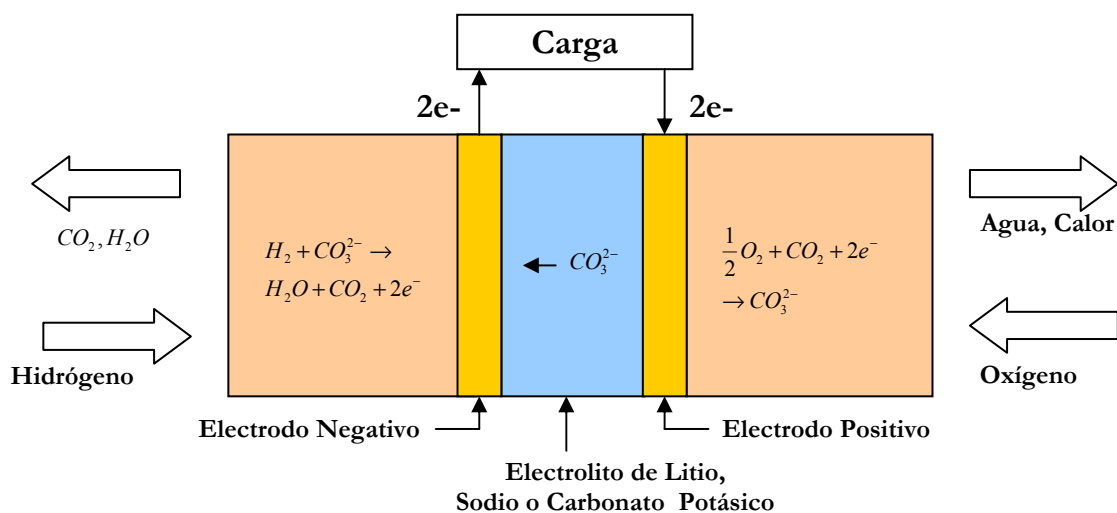
Las altas temperaturas dan problemas de corrosión, ya que aumentan la actividad de ciertos compuestos que oxidan los materiales de la máquina, así como fallos por sobrecalentamiento.

Las reacciones que tienen lugar en el interior de las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos son las siguientes [41]:



Visto lo anterior, se piensa que la tecnología SOFC podría introducirse de lleno en la producción estacionaria d energía eléctrica. A día de hoy, Mitsubishi Heavy Industries, junto con varias empresas eléctricas japonesas, están estudiando la viabilidad de un sistema de ciclo combinado triple (SOFC+turbina de gas +turbina de vapor), de unos 700 MW.

Sin embargo, antes de ver funcionar plantas generadores con estas tecnologías, se deberán superar barreras tales como la de encontrar materiales que garanticen una vida útil lo suficientemente larga, simplificar los procesos de fabricación y abaratar los costes de los equipos auxiliares.



**Figura 127:** Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC).

## 6. Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)

Las pilas que funcionan directamente con metanol han generado un enorme interés en aplicaciones portátiles. El hecho de disponer de un depósito que contenga un combustible líquido, similar al de los vehículos autopropulsados, ofrece la posibilidad de rellenarlo cada vez que sea necesario. Además, se podría decir que es más seguro que un depósito lleno de hidrógeno para usar como combustible, ya que el metanol no es tan volátil como éste último.

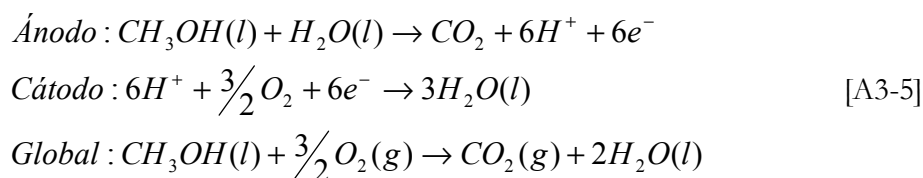
Por otra parte, la disponibilidad del metanol es enorme en comparación con el hidrógeno, ya que, además, puede obtenerse sin demasiadas dificultades del reformado de la gasolina o de la biomasa.

Las pilas de metanol directo utilizan como electrolito el mismo tipo de membrana polimérica que las PEM. Sin embargo, el combustible utilizado es metanol, en lugar de hidrógeno puro.

Igual que en las pilas PEM, el metanol fluye a través de unos canales a través del ánodo, y se divide en protones, electrones y agua.

Aunque solo tiene una quinta parte de la densidad de energía contenida en el hidrógeno, por unidad de masa, el metanol puede ofrecer más de cuatro veces la densidad de energía por unidad de volumen que el hidrógeno, a 250 atmósferas de presión y en estado líquido.

Las reacciones químicas que ocurren en el interior de un generador electroquímico de este tipo son las siguientes:



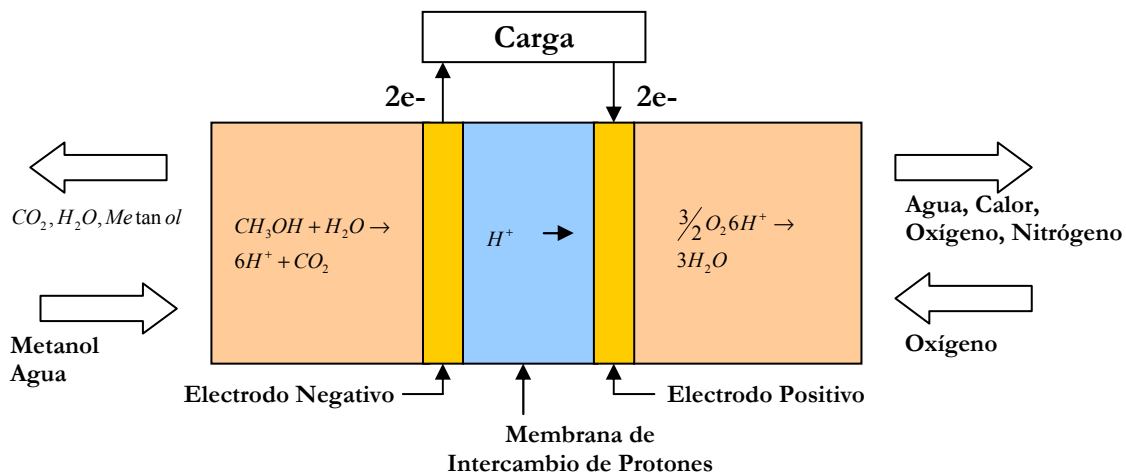
Si se toma como referencia el poder calorífico superior del metanol, se obtiene un valor de tensión de celda  $E=1.170$  V, lo cual es ligeramente menor que el valor obtenido para el caso del hidrógeno (1.185 V). Se puede observar en las ecuaciones de reacción química, que se transfieren seis electrones por cada mol de metanol que reacciona, lo cual es muy superior a los dos electrones transferidos en la pila de hidrógeno. Sin embargo, la comparación se hace sobre un mol de hidrógeno, sino sobre la cantidad de este gas obtenida del reformado de un mol de metanol.

Teóricamente, a partir de un mol de metanol se pueden obtener tres moles de hidrógeno, con lo que el número total de carga eléctrica transferida es el mismo en ambos casos.

Un aspecto muy importante a tener en cuenta en las Pilas de Metanol Directo, es el hecho de que la oxidación del metanol produce compuestos carbonados intermedios, lo cual contamina y envenena los electrodos referencia .

También se añaden problemas similares a los existentes en las pilas PEM, tales como la baja velocidad de reacción del oxígeno en el cátodo y la pérdida de corriente por el efecto crossover.

Tan es así que en una pila de este tipo, el efecto crossover puede hacer que se pierda hasta un 30% de combustible.



**Figura 128:** Pila de Combustible de Metanol Directo (DMFC).

Respecto a sus características, si se utiliza aire en el cátodo, las pilas DMFC son capaces de generar una densidad de corriente que oscila entre los 180 y los 250 mA/cm<sup>2</sup>. La carga de platino suele ser de 4 mg/cm<sup>2</sup>, cantidad bastante más elevada que la utilizada actualmente en las pilas de hidrógeno.

A día de hoy, la eficiencia de estos dispositivos se encuentra en torno al 40% cuando opera a una temperatura de 100°C, lo cual es considerado como “baja temperatura”. Este hecho convierte a las pilas de metanol directo en dispositivos muy atractivos para aplicaciones en las que se requiera poca potencia.

Actualmente existen algunas compañías dedicadas a la investigación y fabricación de prototipos, utilizados por los militares para alimentar pequeños equipos electrónicos y de comunicaciones en el campo [56]. La principal ventaja frente a la tecnología competidora (baterías de ión-litio), radica en la facilidad de recarga, esto es, bastaría con reemplazar el cartucho usado de metanol por uno nuevo. NEC y Toshiba han presentado prototipos que se encuentran cercanos a la comercialización.

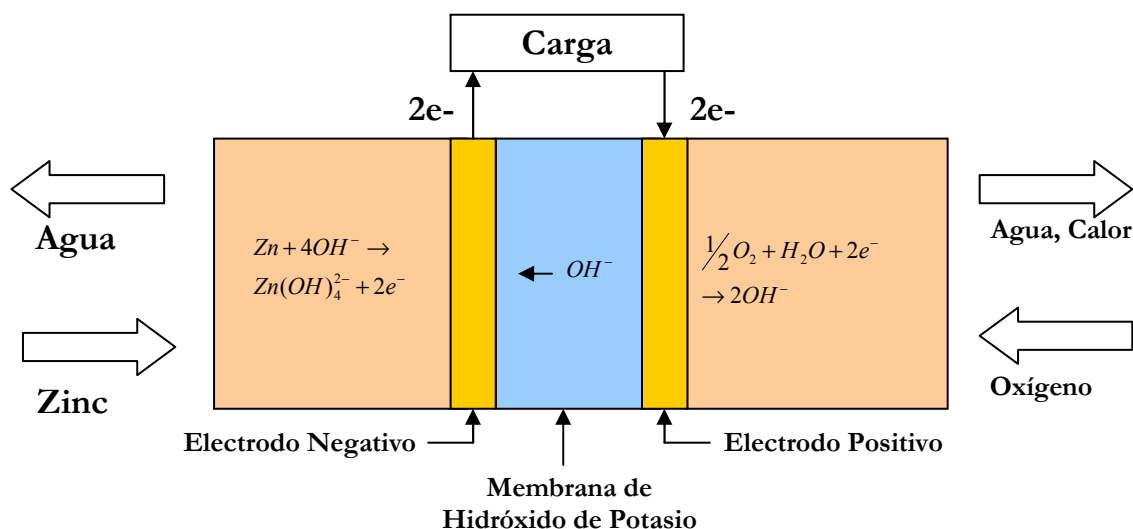
En el sector del automóvil también hay fabricantes que han investigado la tecnología DMFC, aunque este campo se sigue centrando en las pilas de combustible PEM.

## 7. Pilas de combustible de Zinc (ZAFC)

Este tipo de generador electroquímico dispone de un electrodo de difusión de gas denominado GDE, (de sus siglas en inglés Gas Difusión Electrode), un ánodo de zinc separado del GDE por una membrana electrolítica, y un separador mecánico que asegura la rigidez del sistema. Como puede apreciarse en la figura, y al igual que ocurre con otras pilas de combustible, el GDE es una membrana que puede ser atravesada por el oxidante.

El ión  $\text{OH}^-$  reacciona con el agua para crear hidróxido de zinc, el cual reacciona con el propio zinc del ánodo para crear una corriente eléctrica.

Las pilas ZAFZC comparten muchas de sus características con otros dispositivos similares, pero cuando se habla del suministro de combustible, éstas se asemejan mas a las baterías.



**Figura 129:** Pila de Combustible de Aire Zinc (ZAFZC).

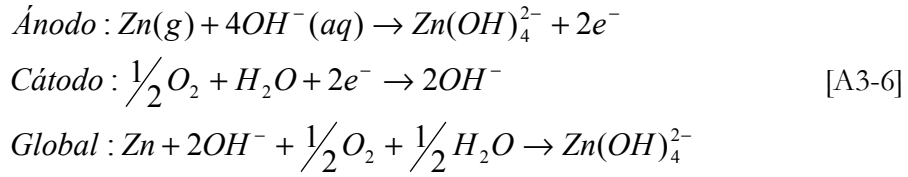
Estos dispositivos están dotados de un depósito que contiene zinc en forma de polvo o limaduras, las cuales se regeneran después de utilizarse en la pila. Cuando se consume el combustible, los electrones que se liberan reaccionan con el oxígeno del aire, con lo que se generan una serie de compuestos intermedios de zinc. Después de aprovechar la circulación de los electrones en la carga, se utiliza la electrolisis para devolver estos compuestos a su estado original en forma de polvo de zinc y oxígeno.

Este proceso regenerativo se lleva a cabo utilizando una fuente externa de energía, como por ejemplo, una batería o un panel solar, de manera que el proceso se puede repetir tantas veces como se desee.

Por este motivo, las pilas ZAFZC son conocidas también como “Pilas Regenerativas”. Es mas, un sistema de alimentación regenerativo se puede definir como aquel en el que ni se añade combustible, ni se gasta ninguno de los productos obtenidos; Pero también es aquel que precisa de una fuente de energía externa para alimentar un electrolizador que regenere el combustible y los residuos.

La eficiencia de este tipo de pilas esta entre el 30 y el 50%, dependiendo de la temperatura y de las características del electrolizador.

Las reacciones químicas de una celda son las siguientes:



La principal ventaja que tiene la tecnología de pilas de zinc sobre las baterías, es su alta energía específica. Las pilas ZAFC se han utilizado para impulsar vehículos eléctricos (EV), y han demostrado ser capaces de generar potencia durante mucho más tiempo que baterías de peso similar. Como valor añadido, cabe decir que los materiales necesarios para su construcción son relativamente baratos y abundantes, ya que el zinc es un material muy común utilizado en la industria.

Es por todo esto que las pilas de zinc podrían utilizarse, sobre todo, en aplicaciones portátiles para impulsar vehículos, o para alimentar equipos de comunicación [58].

### 8. Pilas de Combustible Cerámicas (PCFC)

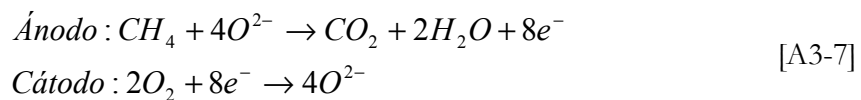
La tecnología PCFC es un desarrollo reciente dentro del campo de los generadores electroquímicos de potencia. Su funcionamiento se basa en un electrolito cerámico, que presenta una muy alta conductividad protónica a elevadas temperaturas. Este tipo de pilas de combustible difiere del resto en que son capaces de conducir protones a través del electrolito, a temperaturas mucho mayores que las demás.

Gracias a esta propiedad, las pilas cerámicas no solo ofrecen las mismas ventajas cinéticas y térmicas que las de carbonatos fundidos y que las de óxidos sólidos, sino también las características eléctricas de las pilas PEM y PAFC.

El hecho de operar a temperaturas muy altas es necesario en este tipo de dispositivos para alcanzar una alta eficiencia en el consumo del combustible. Éste se oxida directamente en el ánodo, eliminando el paso intermedio de reformado para obtener hidrógeno, el cual resulta siempre ser costoso. Después de oxidarse, se liberan átomos de hidrógeno que son absorbidos por el electrolito cerámico.

La obtención de potencia eléctrica, como tal, se logra gracias a la reacción de oxidación del hidrógeno obtenido tras la oxidación directa del combustible. Es interesante mencionar que, al contrario que ocurre en las demás pilas de alta temperatura la oxidación tiene lugar en el ánodo de la pila [59][60].

Las reacciones químicas que tienen lugar en una celda son las siguientes:



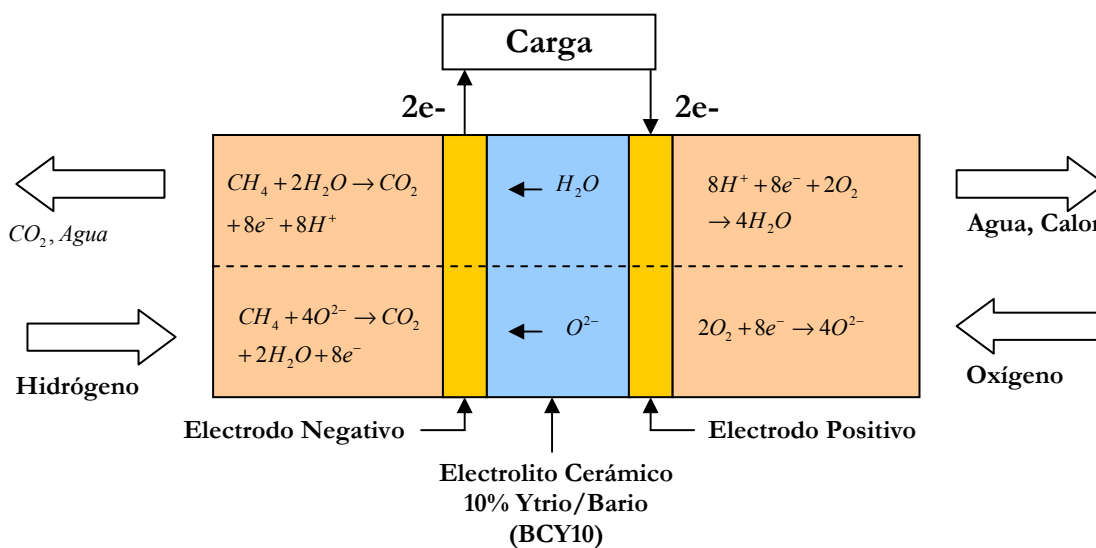


Figura 130: Pila de Combustible de Electrolito Cerámico (PCFC).

## 9. Pilas de combustible biológicas (BFC)

Básicamente, una pila de combustible biológica es un dispositivo que convierte la energía bioquímica directamente en electricidad. Dentro de una celda se produce una reacción redox en un compuesto que contiene hidratos de carbono (glucosa o metanol), gracias a la presencia de microorganismos o enzimas que se utilizan como catalizador.

El funcionamiento básico general es similar al resto de las pilas; pero la principal diferencia está en los enzimas o microorganismos utilizados en las celdas que, hablando de forma general, “digieren” el combustible.

Los metales preciosos o nobles no son necesarios aquí. Además, la temperatura de funcionamiento es la ambiental [61][62].

Como es lógico, aun queda un camino muy largo por recorrer hasta conseguir que estos dispositivos sean eficientes, pero se puede decir que se han llevado a cabo muchos progresos en áreas tales como la selección de microorganismos, fabricación de electrodos apropiados y estudio de bases acuosas para la generación de electricidad.

Existen estudios de la Helinski University de Toronto, que versan sobre métodos relativamente simples de monitorización y control de los enzimas dentro de cada celda [61][62].

Por otra parte, y en la misma universidad, se han realizado estudios y pruebas con los que se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Las complejas reacciones químicas y enzimáticas que se suceden en el interior de cada celda, hacen que la eficiencia sea bastante menor que el resto de los generadores electroquímicos (del 15 al 25%).



- La densidad de corriente por unidad de volumen del ánodo aumenta a medida que disminuye el tamaño total de la pila
- La potencia de salida del dispositivo aumenta cuando disminuye la movilidad de las bacterias que participan en las reacciones químicas.
- Reemplazar las bacterias por enzimas hace que los procesos de oxidación sean más fáciles de controlar, debido fundamentalmente a la simplicidad de las reacciones enzimáticas [49].

Aunque los experimentos realizados con reacciones enzimáticas han demostrado ser capaces de generar mayores densidades de corriente que las bacterianas, y a pesar de lo visto hasta ahora, queda patente que son aun muchas las barreras que hay que superar y mejorar, sobre todo en lo referente a la velocidad de respuesta de las pilas biológicas.

Tipo de Pila	Pila de Membrana de Intercambio de Protones (PEM)	Pilas de Metanol Directo (DMFC)	Pilas de óxidos Sólidos (SOFC)	Pilas Alcalinas (AFC)	Pilas de Ácido Fósforo (PAFC)	Pilas de Carbonatos Fundidos (MCFC)
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O	CO, H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, Reformados
<b>Oxidante</b>	O <sub>2</sub> , Aire	O <sub>2</sub> , Aire	O <sub>2</sub> , Aire	O <sub>2</sub> , Aire	O <sub>2</sub> , Aire	O <sub>2</sub> , Aire, CO <sub>2</sub>
<b>Temperatura de Operación</b>	60°C a 80°C	hasta 100°C	600°C a 1000°C	250°C	150°C a 220°C	620°C a 660°C
<b>Presión de Operación (atm)</b>	1 a 3	1 a 3	1 atm	1 a 4	3 a 10	1 a 10
<b>Contaminantes principales</b>	CO<100 ppm, Sulfuros, Polvo	CO<100 ppm, Sulfuros, Polvo	<100 ppm de sulfuros	CO <sub>2</sub>	CO<100 ppm, sulfuros, polvo, NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S, HCl, As, H <sub>2</sub> Se, NH <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub> , polvo.

**Tabla 34:** Tabla resumen de características de los principales tipos de Pila de Combustible.



---

### *El Módulo Nexa*

#### **1. Introducción**

El modelado de este Proyecto de fin de Carrera se ha hecho siguiendo el ejemplo de un tipo de Pila de Combustible llamado Módulo Nexa.

El Módulo Nexa es un sistema generador de potencia fabricado por la empresa canadiense Ballard, y diseñado para aplicaciones de investigación y de integración en sistemas de baja potencia. Se trata de un módulo de pequeño tamaño, bajo mantenimiento y totalmente automatizado.



**Figura 131:** Vista general del Módulo Nexa, fabricado por la empresa canadiense Ballard [71].

A día de hoy, el Módulo Nexa constituye un referente en el área de las Pilas de Combustible, y es utilizado en numerosas investigaciones a nivel mundial. Por lo tanto, se trata de un buen ejemplo a seguir en lo que al estado del arte de estos dispositivos se refiere.

Se trata de un sistema capaz de generar hasta 1200 W de potencia, con un rango de tensiones de salida que puede variar entre 26 y 43 V. En condiciones normales de operación, el Módulo Nexa funciona a una temperatura de 65°C, refrigerándose ésta mediante un pequeño ventilador situado en la base del apilamiento.

Como tal, la Pila esta formada por un conjunto de 47 celdas de Combustible con un área de contacto en la membrana Polimérica de 110cm<sup>2</sup>.

## 2. Suministro de Hidrógeno

En la siguiente tabla se muestran los datos del fabricante para las especificaciones de consumo de hidrógeno del Módulo Nexa. La Pila de Combustible esta diseñada para funcionar con hidrógeno puro en un 99.99% en estado gaseoso no humedecido. Éste puede suministrarse a una presión de entre 70 kPa y 1720 kPa.

Requerimiento	Descripción	Cantidad
Tipo de Combustible	Hidrógeno gaseoso	
Composición Combustible	99.99% H <sub>2</sub> seco	99.99% H <sub>2</sub>
Humidificación	Gas seco	No necesaria
Rango de Presiones	Rango de presiones de alimentación permitidas	70-1720 kPa
Válvula de Presión	Válvula de sobre presión de Hidrógeno	2400 kPa
Impurezas aceptadas	Gases inertes (He, Ar, N <sub>2</sub> , Vapor de agua)	< 0.01%
	Hidrocarburos	< 1 ppm
	Oxígeno	< 500 ppm
	Co y combinados de CO <sub>2</sub>	< 2 ppm
	Compuestos sulfurados	< 1 ppm
	Amoníaco	< 0.01 ppm
Conexión de Alimentación	Tubo elástico de 1/4"	1/4"
Consumo	Consumo a máxima potencia	≤ 18.5 slpm
Máximo flujo de Combustible	Flujo máximo a potencia máxima y durante la purga	≤ 20.0 slpm
Cantidad Nominal Purgado	Purgado medio en operación continua	60 cc/min
Temperatura de entrada	Temperatura de entrada permitida de combustible	5°C-80°C
Cantidad Máxima Purgado	Cantidad máxima en purgado	500 cc/min
Fugas	Media en funcionamiento nominal.	10 cc/min
Válvula de Presión de apilamiento	Alivio de presión en el Apilamiento	96 kPa

**Tabla 35:** Características principales del Módulo Nexa [71].

El sistema esta dotado con una serie de válvulas de seguridad que permiten liberar el hidrógeno en caso de sobre presión, evitando así daños en la estructura general del apilamiento.

Del mismo modo, existe un sistema de purgado que permite extraer el exceso de agua y nitrógeno que se acumulan en la entrada, evitando así posibles obstrucciones en el sistema de alimentación. En este proceso de purgado se pierde solamente una ínfima cantidad de hidrógeno (menos de un 1% de la cantidad total consumida), y se libera en los canales de refrigeración para, de este modo, favorecer su difusión y evitar altas concentraciones que pudieran favorecer su ignición.

En la tabla también se indican las impurezas aceptables para garantizar un funcionamiento aceptable.

### 3. Suministro de Oxígeno

Las especificaciones del Módulo Nexa para todo lo relacionado con el oxidante, se detallan en la siguiente Tabla 30. El sistema toma aire de la atmósfera como oxidante, por lo que fabricante Ballard recomienda utilizar la Pila de Combustible en lugares bien ventilados.

El sistema esta dotado de un filtro específico de partículas, diseñado para atrapar partículas de hasta 10 micras. Éste debe sustituirse depuse de un cierto tiempo, dependiendo de las condiciones ambientales, no debiendo nunca ser limpiado con productos químicos, ya que podrían envenenar la membrana de intercambio de protones.

Requerimientos	Descripción	Cantidad
Tipo de Oxidante	Aire ambiente	
Presión de suministro	Atmosférica	1 atm
Flujo	Flujo de oxidante a máxima potencia	$\leq 90$ slpm
Filtrado	El Módulo Nexa incorpora un filtro específico de partículas	No requerido
Conexión entrada de aire	Se recomienda canalizar el aire de alimentación y el de refrigeración	NA
Conexión salida de aire	Conector de diámetro 16 mm	16 mm
Temperatura Salida de Aire	Establecida por la temperatura de funcionamiento del apilamiento	$< 55^{\circ}\text{C}$
Producción de agua	Flujo máximo de agua producida en condiciones normales de funcionamiento.	$< 870$ ml/hora

**Tabla 36:** Requerimientos generales de funcionamiento del Módulo Nexa [71].

#### 4. Refrigeración del Sistema

El sistema de refrigeración está formado por un ventilador situado en la parte baja del apilamiento, forzando la circulación de aire entre las distintas celdas mediante una serie de canales. El aire frío penetra por la parte baja de la Pila de Combustible, mientras que el aire caliente sale por la parte alta. Como se ha comentado más arriba, el Módulo Nexa se mantiene a una temperatura de 65°C.

Requerimientos	Descripción	Cantidad
Tipo de refrigerante	Aire ambiental	
Presión	Atmosférica	1 atm.
Temperatura	Temperatura de salida a temperatura y carga nominal	17°C sobre la ambiental
Flujo	Cantidad máxima requerida de aire	3600 slpm

**Tabla 37:** Requisitos generales de refrigeración del Módulo Nexa [71].

#### 5. Advertencias y niveles de fallo

En la siguiente tabla se muestran los niveles de advertencia y de fallo utilizados en el sistema de Pila de Combustible. Si alguno de los niveles de fallo se supera, el sistema se apaga automáticamente.

Parámetro	Nivel de Advertencia	Nivel de Fallo
Temperatura del apilamiento	> 71°C	> 73°C
Tensión del apilamiento	< 23 V	< 18 V
Corriente del apilamiento	> 60 A	> 70 A
Tensión de célula	NA	0.85 V/célula
Presión de hidrógeno	< 1.0 bar	< 0.5 bar
Concentración de hidrógeno	80 %	100 %
Concentración de oxígeno	< 19.5 %	< 18.7 %
Temperatura ambiente	NA	< 3°C
Tensión de batería	NA	< 18 V

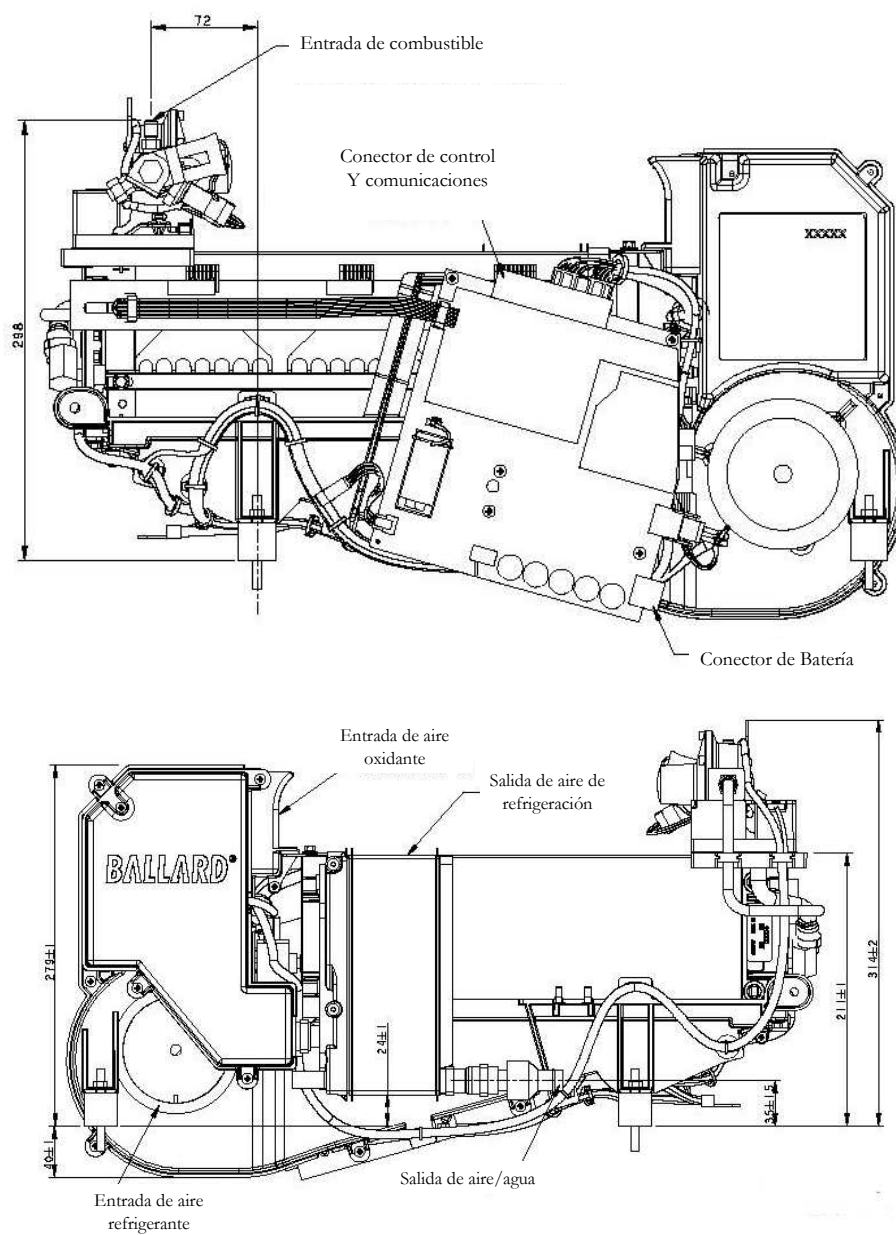
**Tabla 38:** Tabla resumen de los niveles de fallo del Módulo nexa [71].

## 6. Características Físicas

En la siguiente tabla se muestran las dimensiones físicas de Módulo Nexa, fundamentales a la hora de introducir los parámetros de modelado.

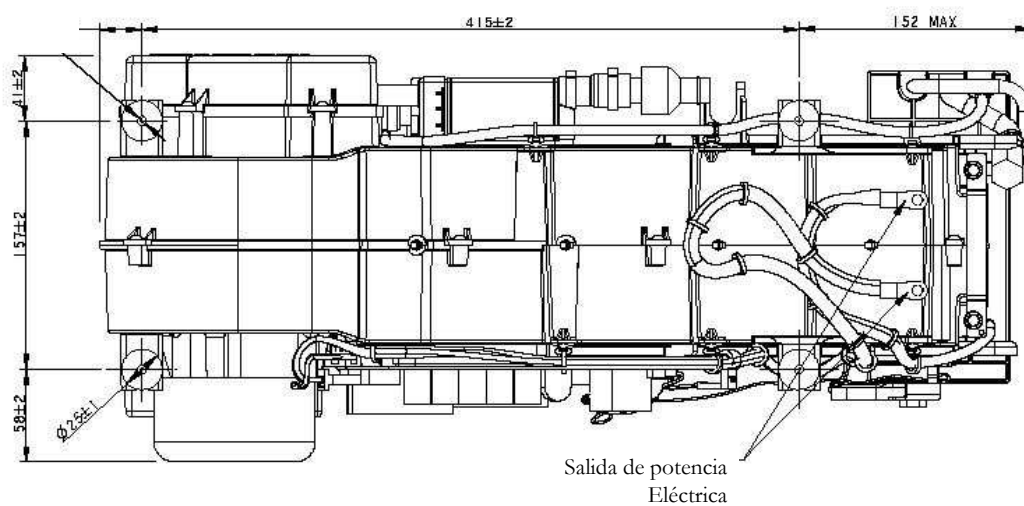
Parámetro	Cantidad
Masa	86 g
Calor Específico	879 J/kg-K
<b>Ánodo</b>	
Longitud Canal	226.4 cm x 2 canales
Anchura Canal	1.143 mm
Espesor Canal	0.4318 mm
Sección eje x	$0.494\text{mm}^2$
Área de contacto GLD/Canal	$51.76\text{cm}^2$
Área de contacto GLD	$69.8\text{cm}^2$
<b>Cátodo</b>	
Longitud Canal 1	88 cm x 2 canales
Longitud Canal 2	87.6 cm x 2 canales
Longitud Canal 3	88.6 cm x 2 canales
Longitud Total Canales	528.4 cm
Anchura Canales	1.143 mm
Espesor Canales	0.6858 mm
Sección eje x	$0.784\text{mm}^2$
Área de contacto GLD/Canal	$60.40\text{mm}^2$
Área de contacto GLD	$61.1\text{mm}^2$
<b>Canales de Refrigeración</b>	
Longitud	12.56 cm
Anchura	4.19 cm
Espesor	3.10 cm

**Tabla 39:** Dimensiones del Módulo Nexa [69].

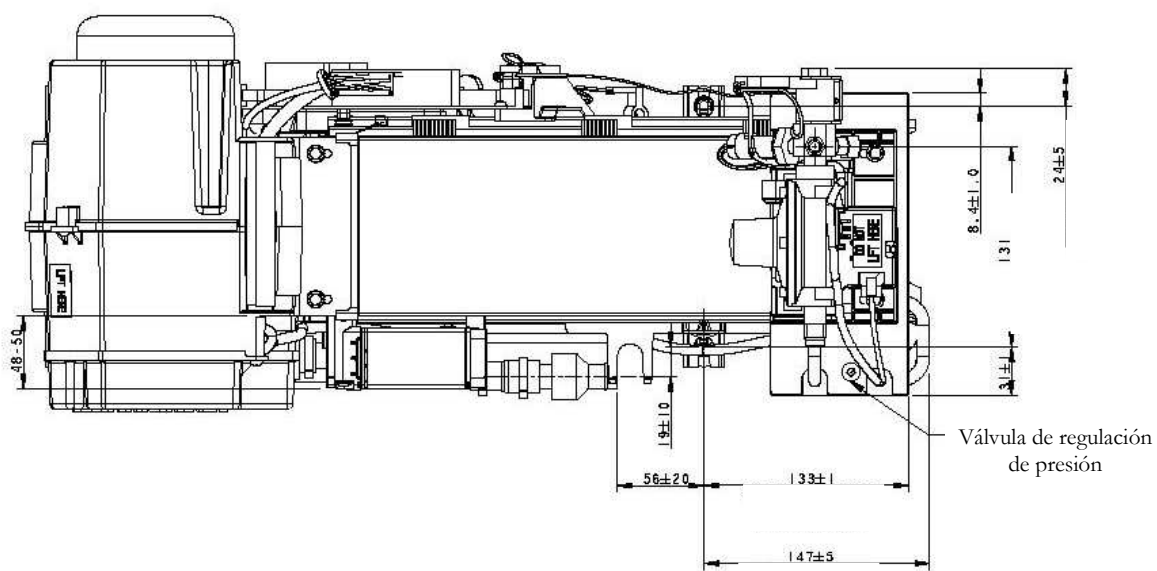


**Figura 132:** Vistas laterales del Módulo Nexa [71].

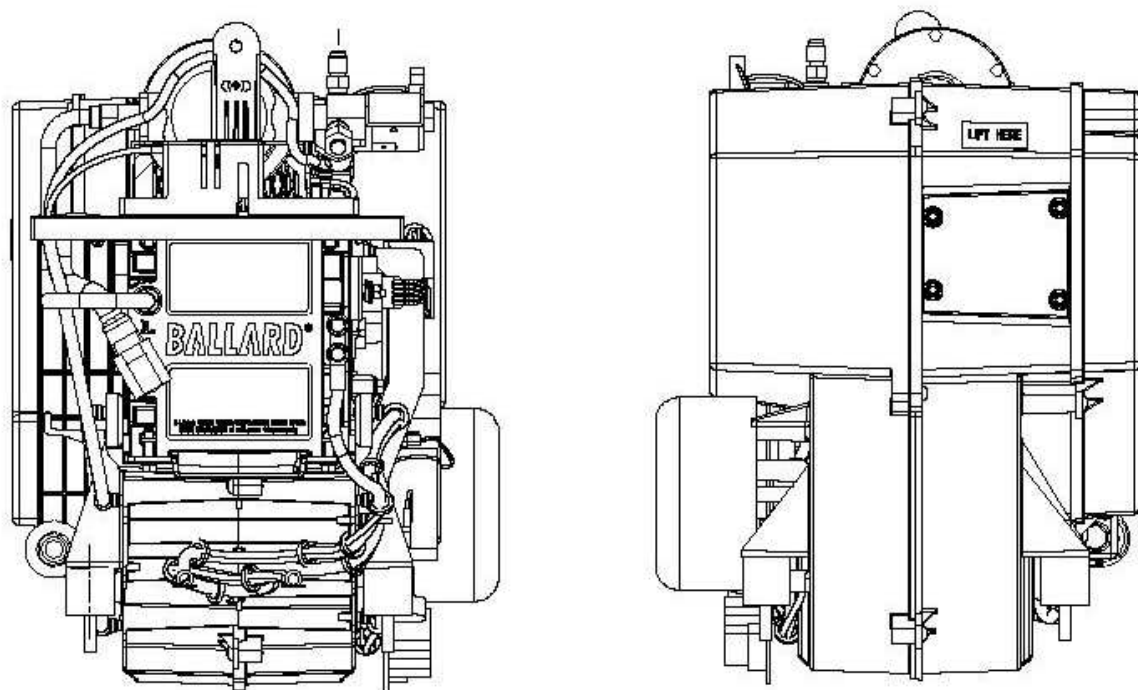




**Figura 133:** Vista inferior del Módulo Nexa [71]



**Figura 134:** Vista superior del Módulo Nexa [71]



**Figura 135:** Vistas frontal y trasera del Módulo Nexa [71]

---

# *La Economía del Hidrógeno*

A día de hoy existen básicamente dos problemas relacionados con la utilización de los combustibles fósiles. El primero de ellos es que representan aproximadamente el 80% de la demanda energética mundial y existen en cantidades limitadas. Por ello, tarde o temprano los combustibles fósiles sencillamente se terminarán.

El segundo problema es que el consumo de este tipo de recursos esta íntimamente ligado a problemas medioambientales, tales como cambios climáticos generales, reducción del hielo de las zonas polares, lluvia ácida, incendios, inundaciones, etc...

A principios de los años 70 se propuso un sistema basado en el hidrógeno como posible solución a estos problemas. Y con ello surgieron asociaciones que se dedicaron al estudio de esta nueva tecnología en universidades y laboratorios. A partir de este momento se puede considerar que comienza a forjarse una Economía del Hidrógeno.

El hidrógeno es considerado un elemento con propiedades únicas. Es un combustible ligero, eficiente y limpio, y puede convertirse directamente en electricidad mediante su uso en pilas de combustible con un rendimiento mayor que el de los motores térmicos y turbinas actuales.

Para poder funcionar, estas pilas necesitan hidrógeno como combustible; pero es necesario matizar que este elemento, como tal, no es una fuente de energía. Se puede considerar como algo similar a la electricidad, es decir, una forma intermedia de energía o vector energético. Igual que ocurre con la electricidad, el hidrógeno se puede producir a partir de diferentes fuentes de energía, transportado hasta el usuario final y transformado en energía limpia y útil.

La comercialización de las pilas de combustible, sobre todo aquellas que irían destinadas al transporte y a la generación estacionaria de potencia, necesitan de una infraestructura que les de soporte.

Por lo tanto, queda claro que existe un problema similar al del huevo y la gallina; es decir, no es fácil decidir qué desarrollar primero, la tecnología de infraestructura del hidrógeno o las propias pilas de combustible.

Hoy en día existe una enorme infraestructura basada en el consumo de electricidad a nivel mundial; y la creación de tales instalaciones no se hacen de un día para otro. Dejando un poco de lado los problemas técnicos, con el hidrógeno se tendría que hacer algo parecido a lo que en su tiempo se hizo con la electricidad; la sustitución de la infraestructura eléctrica tendría que hacerse poco a poco y de forma progresiva. Para ello los gobiernos de los distintos países tendrían que cambiar la legislación y los subsidios actuales asociados a la electricidad, y apoyar el cambio hacia una economía basada en el hidrógeno.

Lo más complicado sería la penetración inicial de esta tecnología en el mercado actual. Para empezar, no puede competir con las tecnologías actuales sobre todo por su elevado precio. Se trata de una tecnología mucho más cara que cualquier otra ya madura. Resulta cara porque no se produce de forma masiva, no se produce de forma masiva porque no hay demanda, y no hay demanda porque es una tecnología cara. Se trata, por lo tanto, de un círculo vicioso del que no resulta fácil salir.

Sin embargo, la historia mas reciente de la civilización humana nos muestra que este no es el primer ni el único caso similar al de la tecnología del hidrógeno. Durante la revolución industrial todas las máquinas funcionaban con vapor que utilizaban madera y carbón, lo que cambió la forma de vivir de aquellas personas. Después vino la revolución de la electricidad, a partir de la cual se inventaron y fabricaron numerosos aparatos eléctricos para uso industrial y doméstico, que marcaron un nuevo cambio en la forma de vida y en la sociedad. Con la revolución de los vehículos autopropulsados se produjeron cambios importantísimos en las ciudades y en la vida de la gente. Y no hace demasiado tiempo, llegó la revolución de las comunicaciones, los ordenadores, los teléfonos móviles e Internet.

La historia humana mas reciente se basa en las revoluciones tecnológicas; y lo que todas ellas tienen en común es que comenzaron siendo muy caras, pero permitían introducir cambios en la vida diaria de las personas y desarrollar nuevos sistemas y productos relacionados con su uso.

La economía del hidrógeno y la tecnología de las pilas de combustible bien podrían formar parte de una nueva revolución; una revolución energética que permita a la humanidad disponer de fuentes de energía renovables, baratas y respetuosas con el medio ambiente.

Solo es necesario un poco de buena voluntad, inversiones y tiempo.

## Bibliografía

- [1] 2007 *World Energy Outlook*, International Energy Agency (IEA).
- [2] B. FERNANDO. “El Final del Petróleo Barato”. Verano. 2004.
- [3] IPCC. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2001 c.
- [4] IPCC. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2001 a.
- [5] SHRIVER, D.F; ATKINS, P.W; LANGFORD, C.H. “Química Inorgánica. Vol 1” Segunda Edición. Reverté. 1997.
- [6] DZIADECKI, JOHN. *Hindenburg Hydrogen Fire*. NHA. 2005.
- [7] SCHROEDER, D.V. *An Introduction to Thermal Physics*. Addison-Wesley, Reading, MA, 2000.
- [8] BOSSEL, U. “Energy and the hydrogen Economy”, ABB Switzerland Ltd. 2003.
- [9] NACHTRIEB, NH. *Principles of Modern Chemistry*. 5<sup>th</sup> edition. Thomson Brooks/Cole.
- [10] <http://www.bellona.org> / *Informe de la empresa Bellona sobre el Hidrógeno*.
- [11] New Process generates hydrogen from aluminium alloy to run engines, fuel cells. Physorg.com, May 16, 2007.
- [12] ADAMS, A.M., BACON, F.T., WATSON, R.G.T. “Fuel Cells”. Editado por W. Mitchell Jr. Academic Press, New York. 1963.
- [13] BOCKRIS, J., REDDY, A.K.N. “Electroquímica Moderna”, vol. II. Ed. Reverte. 1980.
- [14] APPLEBY, A.J. “Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects”, ENERGY, vol. 21, nº 7/8, Julio 1996.
- [15] PENNER, S.S., APPLEBY, A.J. y otros. “Commercialization of Fuel Cells”, ENERGY, vol. 20, nº 5, Mayo 1995.
- [16] EUROPEAN COMMISSION DGXII-F. “A Fuel Cell Research, development and demonstration strategy for Europe”, 1998.
- [17] K. KORDESCH, G. SIMADER, “Fuel Cells and Their Applications”. Ed. Wiley-VCH.1996.
- [18] D.C.DAYTON, “Fuel Cell Integration-A study in the Impacts of Gas Quality and Impurities”. *National Renewable Energy Laboratory*. Golden. EEUU. 2001.

- [19] ARRÓSPIDE ROMÁN, C., GALLARDO PIÑAR, I." Curso de Química". Edelvives.1992.
- [20] MARTIN, C.W., EZZEL, B.R., WEAVER, J.D. "Method For Depositing A Fluorocarbonsulfonic Acid Polymer From A Solution". U.S.Patents. Abril 1987.
- [21] U.S Department of Energy. *Fuel Cell Handbook*. 5<sup>th</sup> edition. 2000.
- [22] JURADO, J. R. COLOMER, M. T. "Protonic conductors for proton exchange membrane fuel cells: An overview". Hemijska Industrija. Savez Hemicara Tehnooga Juyoslavije. 2002, vol 56; part 6, pages 264-272.
- [23] APARICIO, M., KLEIN, L.C., ADJEMIAN, K.T., BOCARSLY, A.B. "SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol-gel/NAFION® Composite Membranes for PEMFC". Ceram. Trans. 2002, 127, 167.
- [24] LARMINIE, J., DICKS, A. "Fuel Cell Systems Explained". John Wiley and sons. 2003.
- [25] V. D. BERMUDEZ, M. ARMAND, C. POINSIGNON, L. ABELLO, J. Y. SANCHEZ. "Proton-vacancy conducting polymers based on polyethylene oxide and sulfamide-type salts". *Electrochimica Acta*, Volume 37, Issue 9, January 1992, Pages16031609. <http://www.sciencedirect.com>
- [26] K. D. KREUER. "On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells". *Membrane Science* .185, 29-39 (2001). <http://www.nsti.org/Nanotech2003/showabstract.html?absno=672>
- [27] FELIX N. BÜCHI, BHUVANESH GUPTA, OTTO HAAS GÜNTHER G. SCHERER." Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells". *Electrochimica Acta*, Volume 40, Issue 3, February 1995, Pages 345-353. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- [28] M.NO GAMI, H.MATSUSHITA, Y.GOTO, T.KASUGA. "A Sol-gel derived glass as a Fuel Cell Electrolyte". *Advanced Materials*. 2000, 12. N° 18. pag 1370-1372
- [29] P.L.ANTONUCCI, A. S.ARICÒ, P.CRETÌ, E.RAMUNNI AND V.ANTONUCCI. "Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation " *Solid State Ionics*, Volume 125, Issues1-4, October1999, Pages431-437. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [30] L.C. KLEIN, Y.DAYKO, M. APARICIO, F. DAMAY. " Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process". *Polymer*. Vol. 46. Issue 12. may2005. <http://www.sciencedirect.com>

- [31] VICHÍ, F.M., TEJEDOR, M.I., ANDERSON, M.A. "Proton Conductivity in tungsten and Antimony-modified titania ceramics prepared by the sol-gel method". *Solid State Ionics*. Volume 176. issues 9-10. March 2005. Pages 973-978. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [32] B.FOWLER, C.A. LUCAS, A.OMER, G.WANG, V.R. STAMENKOVIĆ N.M. MARKOVIĆ. "Segregation and stability at Pt<sub>3</sub>Ni(1 1 1) surfaces and Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> nanoparticles." *Electrochimica Acta*. In Press, Corrected Proof. December 2007.
- [33] A. IHDE, "The Development of Modern Chemistry", 2nd Edition, Dover Publications, 1964, 199-200.
- [34] Fuel Cell Handbook. National Energy Technology Laboratory, 7<sup>a</sup> ed. Noviembre 2004.
- [35] B.C.H. STEELE, J. *Mat. Sci.* 36. 2001.
- [36] "International Platinum Association Corrects Erroneous Reports on the Availability of Platinum for Fuel Cells". *International Platinum Association*. 2003.
- [37] Platinum and Hydrogen for Fuel Cells Vehicles. U.K. Department of Transport. 2003.
- [38] THOMAS, S., ZALBOWITZ, M. "Fuel cells green-power". Los Alamos National Laboratory. 1999.
- [39] BESMANN, T.M., KLETT, J.W., HENRY, J.J. "Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells". Annual National Laboratory R &D Meeting 2000. URL <http://www.pnl.gov/microcats/ottreview/ottmeeting/14-Besman.pdf>
- [40] MENCH, M.M., CHAO YANG, W., STEPHAN, T.T. "An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena". Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Pennsylvania State University. Draft.. URL <http://mtrl1.me.psu.edu/Document/jtpoverview.pdf>.
- [41] BARBIR, F. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice". Elsevier Academic Press. 2005.
- [42] FELDER, R.M., ROUSSEAU, R.W. "Elementary Principles of Chemical Processes". 2<sup>nd</sup> Edition. New York. John Wiley and Sons. 1986.
- [43] INCROPERA, F., DE WITT, D.P. "Fundamentos de transferencia de Calor", 4<sup>a</sup> Edición. Nueva York. John Wiley and Sons. 1996.
- [44] SRINIVASAN, S. "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications. New York Springer. 2006.
- [45] YAN, QIANGU, HOSSEIN, T. "Investigation of Water Transport Trough Membrane in a PEM Fuel Cell by Water Balance Experiments". *Journal of Power Sources*. Vol. 158, 2006. Pags. 316-325.

- [46] YAN, QIANGU, TOGHIANAI, H. “Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFCs) Under Various Operating and Load Changes”. *Journal of Power Sources*. Vol. 161, 2006. Pags 492-502.
- [47] CHUNG, J.C. “How to Achieve the Maximum Possible Power Density and System Efficiency for Solid Oxide Fuel Cells” . *Taiwan SOFC Symposium*.2005.
- [48] KIM, S., SHIMPALEE, S., VAN ZEE, J.W. “ The effect of Stoichiometry on Dynamic Behavior of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) During Load Change”. *Journal of Power Sources*. Vol 86. 2004.
- [49] SPIEGEL, C. “Designing and Building Fuel Cells”. Mc Graw Hill. 2007.
- [50] O’HAYRE, R., CHA, S.W., COLELLA, W., PRINZ, F.B. “ Fuel Cell Fundamentals”. John Wiley and Sons. 2006.
- [51] LI, X. “Principles of Fuel Cells”. New York: Taylor and Francis Group. 2006.
- [52] LÓPEZ SASTRE, J.A., DÍAZ GARCÍA, J.I., ROMERO ÁVILA, C. “ La pila de Combustible”. Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial. Universidad de Valladolid. 2004.
- [53] KOH, J. SEO, H.K., C.G. LEE, Y.S. YOO, H.C. LIM. “ Pressure and Internal Distribution in Internal Gas Manifolds of a Fuel Cell Stack”. *Journal of Power Sources*. Vol. 115. 2003.
- [54] “Metha, Viral and Joyce Smith Cooper. “Review and Analysis of PEM Fuel Cells Design and Manufacturing”. *Journal of Power Sources*. Vol. 114. 2003.
- [55] “Fuel Cell Basics”. Fuell Cells 2000 <http://www.fuelcells.org/basics/types.html>.
- [56] HIRSCHENHOFER, J.H. The Fuel Cell Hand Book. Parsons Corporation. 1998.
- [57] “Acumentrics” .Trusted Power Innovations. [www.acumentrics.com](http://www.acumentrics.com).
- [58] “About Regenerative Fuel Cells”. Premium Power. Energizing the present, Protecting the Future. <http://www.premiumpower.com/aboutrfc.php>.
- [59] COORS, W.G. “Protonic Ceramics Fuel Cells for High-Efficiency Operation with Methane” *Journal of Power Sources*, vol 118, Issue 1-2, 2003.
- [60] COORS, W.G. “ Steam Reforming and Water-Gas Shift by Steam Permeation in a Protonic Ceramic Fuel Cell” *Journal of Electrochemical Society*, Vol 151, Issue 7, 2004.
- [61] HELLER, A. “ Biological Fuel Cell and Method”. TheraSense, inc. U.S. Patent. September 2001.



- [62] SHUKLA, A.K., SURESH, P., BERCHMANS, S., RAJENDRAN, A. “Biological Fuel Cells and their Applications”, *Current Science*, Vol. 87, N° 4. August 2004.
- [63] SPRINGER et al. “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”, J. Electrochemical Society, Vol. 138, N° 8, 1991.
- [64] BÜCHI, F.N., SRINIVASAN, S. “Operating proton Exchange membrane fuel cell without external humidification of the reactant gases. Fundamental aspects”. Journal of Electrochemical Society. Vol. 114, N° 8.
- [65] WATANABE, M., UCHIDA, H., SEKI, Y., EMON, M., STONEHART, P. “Self humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells”. Journal of Electrochemical Society. Vol. 143, N° 12.
- [66] YA. SMORODINSKI. “La Temperatura”. Física al alcance de todos. Editorial MIR Moscú. Traducido del ruso por Carlos Rodríguez. 1983.
- [67] BADRINARAYANAN, P. “PEM Fuel Cell Water and Thermal Management: A Methodology to Understand Water and Thermal Management in an Automotive Fuel Cell System”. Master Thesis of Science. University of California, Davis. 2001.
- [68] CHENG, B., MINGGAO, O., BAOLIAN, Y. “Analysis of the water and thermal management in proton exchange membrane fuel cell systems”. International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier. 2006.
- [69] SHEVOCK, BRYAN W. “System Level Modeling of Thermal Transients in PEMFC Systems”. Master of Science in Mechanical Engineering. Blacksburg, Virginia. 2008.
- [70] SOLTANI, M., BATHAEE, S.M.T. “ A New Dynamic Model Considering Effects of Temperature, Pressure and internal Resistance for PEM Fuel Cell Power Modules”. DRPT 2008. 6-9 April 2008. Nanjing, China.
- [71] Nexa Power Module User’s Manual. MAN 5100078. Ballard, 2003.
- [72] ALCALDE SAN MIGUEL, P. “Curso de Electricidad General. Vol 1”. 3ª edición. Paraninfo. 2008.
- [73] WARNAKULASURIYA, F.S.K. “Heat and Mass Transfer and Water Absorption of new absorbent droplets”. University of Illinois at Chicago. 1999.
- [74] BIRD, R., STEWART, W., LIGHTFOOT, E. “Transport Phenomena”. 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons. New York. 2007.